SYNTHESE UND KOMPLEXCHEMISCHES VERHALTEN NEUARTIGER, BASISCHER, DREIZÄHNIGER P-N-HALTIGER CHELATLIGANDEN UND IHR EINFLUSS AUF DIE SELEKTIVITÄT UND DEN UMSATZ BEI DER ETHANOLSYNTHESE AUS METHANOL

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

HARTWIG RAULEDER

aus Göppingen

1984

UNIV. LEIDEN

SYNTHESE UND KOMPLEXCHEMISCHES VERHALTEN NEUARTIGER, BASISCHER, DREIZÄHNIGER P-N-HALTIGER CHELATLIGANDEN UND IHR EINFLUSS AUF DIE SELEKTIVITÄT UND DEN UMSATZ BEI DER ETHANOLSYNTHESE AUS METHANOL

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

HARTWIG RAULEDER

aus Göppingen

1984

Tag der mündlichen Prüfung	18. April 1984
Dekan	Prof. Dr. J. Strähle
1. Berichterstatter	Prof. Dr. E. Lindner
2. Berichterstatter	Prof. Dr. J. Strähle

Meinen Eltern und meiner Frau

Die vorliegende Arbeit
wurde am Institut für Anorganische Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen
unter Leitung von
Prof. Dr. E. Lindner
ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. E. Lindner
danke ich aufrichtig
für die stete Aufmerksamkeit gegenüber meiner Arbeit,
die Bereitstellung ausgezeichneter Arbeitsbedingungen sowie für
die vielseitige Förderung meiner beruflichen Fortbildung.

Den Angestellten des Instituts für Anorganische Chemie,
Herrn W. Schober, Herrn H.-J. Wurmstich, Frau A. Kretlow,
Herrn G. Farag sowie
Herrn Professor Kunze und seinen Mitarbeitern
danke ich recht herzlich
für spektroskopische und analytische Messungen,
Herrn P. Wegner für die Ausführung von Hochdruckversuchen.

Für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse
danke ich
Herrn Dr. W. Hiller und Herrn R. Fawzi recht herzlich.

Mein Dank gilt ebenfalls meinen Kollegen, die mich im
Verlaufe der letzten Jahre begleitet haben.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

		Seite
	EINLEITUNG	1
	ALLGEMEINER TEIL	4
1.	Darstellung und Charakterisierung der Triorganylphosphane 1	6
1. 1	Diskussion der Massen- und NMR-Spektren	8
2.	Darstellung und Charakterisierung von Carbonyl-P-N-Ligand-Metall-Komplexen	13
2. 1	Kristallstruktur von $(OC)_3W[PhP(NHC_5H_4N)_2]$ (5a'')	31
3.	Hochdruckversuche	36
	EXPERIMENTELLER TEIL	41
1.	Allgemeine Vorbemerkungen	41
1. 1	Arbeitsmethodik	41
1. 2	Darstellung der Ausgangsverbindungen	41
1. 3	Bemerkungen zu den Analysen	42
1. 4	Bemerkungen zu den Messungen	42
2.	Vorschriften zur Darstellung der Triorganylphosphane 1	43
2. 1	Phenyl-bis(2-picolyl)phosphan (1a)	43
2. 2	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Liganden $RP(XC_5H_4N)_2$ (1a'-c',b'',c'')	44

Seite

2. 2.1 Phenyl-bis(pyridyl-2-oxy)phosphan (1a') 45

2. 2.2 t-Butyl-bis(pyridyl-2-oxy)phosphan (1b') 45

2. 2.3 Methyl-bis(pyridyl-2-oxy)phosphan (1c') 46

2. 2.4 t-Butyl-bis(pyridyl-2-amino)phosphan (1b'') ... 47

2. 2.5 Methyl-bis(pyridyl-2-amino)phosphan (1c'') 47

2. 3 Phenyl-bis(pyridyl-2-amino)phosphan (1a'') 48

3. 1,3-Di-t-butyl-2,4-dipyridyl-1,3-diphosphacyclo-
butan 49

4. Phenyl-bis(pyridyl-2-amino)phosphansulfid (2a'') 50

5. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der
Metall-Komplexe $(OC)_3M[RP(XC_5H_4N)_2]$
(3a,a',a'',4a,a'-c',a'',5a,a',a''-c'') 51

5. 1 Tricarbonyl[phenyl-bis(2-picolyl)phosphan]chrom
(3a) 51

5. 2 Tricarbonyl[phenyl-bis(pyridyl-2-oxy)phosphan]-
chrom (3a') 52

5. 3 Tricarbonyl[phenyl-bis(pyridyl-2-amino)-
phosphan]chrom (3a'') 53

5. 4 Tricarbonyl[phenyl-bis(2-picolyl)phosphan]-
molybdän (4a) 53

5. 5 Tricarbonyl[phenyl-bis(pyridyl-2-oxy)phosphan]-
molybdän (4a') 54

5. 6 Tricarbonyl[t-butyl-bis(pyridyl-2-oxy)phosphan]-
molybdän (4b') 54

5. 7 Tricarbonyl[methyl-bis(pyridyl-2-oxy)phosphan]-
molybdän (4c') 55

Seite

5. 8 Tricarbonyl[phenyl-bis(pyridyl-2-amino)-phosphan]molybdän (4a'') 55

5. 9 Tricarbonyl[phenyl-bis(2-picolyl)phosphan]-wolfram (5a) 56

5.10 Tricarbonyl[phenyl-bis(pyridyl-2-oxy)phosphan]-wolfram (5a') 56

5.11 Tricarbonyl[phenyl-bis(pyridyl-2-amino)-phosphan]wolfram (5a'') 57

5.12 Tricarbonyl[t-butyl-bis(pyridyl-2-amino)-phosphan]wolfram (5b'') 57

5.13 Tetracarbonyl[methyl-bis(pyridyl-2-amino)-phosphan-P,N]wolfram (5c'') 58

6. Kristallstruktur von $(OC)_3W[PhP(NHC_5H_4N)_2]$ (5a'') 58

7. Homologisierungsversuche von Methanol mit den Liganden 1 61

7. 1 Allgemeine Vorschrift für die Umsetzungen mit 1 61

7. 2 Gaschromatographische Untersuchungen 61

LITERATURVERZEICHNIS 68

ZUSAMMENFASSUNG 77

E I N L E I T U N G

Bedingt durch die sprunghafte Verteuerung des Erdöls und die im politischen Bereich liegenden Unwägbarkeiten in der Erdölversorgung, erlangt die weltweit reichlich vorhandene Kohle als alternative Energie- und Rohstoffquelle wieder zunehmend an Bedeutung. Durch Vergasung oder Verflüssigung der Kohle[1,2] sind wichtige Grundstoffe wie Alkane, Olefine[3,4], Glykole[5], Aldehyde[6], Acetanhydrid[7,8] sowie Methanol[9-12] zugänglich, aus dem sich im Rahmen der sogenannten Homologisierung, einem von I. Wender[13-15] bereits im Jahre 1949 geprägten Begriff, durch homogen katalysierte Umsetzung mit Synthesegas Ethanol und hieraus unter Wasserabspaltung der technisch wichtige Grundstoff Ethylen gewinnen läßt.

Das bei den in der Vergangenheit zahlreich durchgeführten Untersuchungen am häufigsten verwendete und mit Abstand aktivste Katalysatormetall ist Cobalt[16-27]. Jedoch wurden auch andere Übergangsmetalle wie Rhodium[28], Palladium, Iridium, Mangan, Chrom, Osmium, Eisen[29,30], Ruthenium[31-33] und Nickel[34] geprüft. Verfahren, die nur einen Grundkatalysator wie Oktacarbonyldicobalt(Co-Co) oder Cobaltacetat verwenden, erfordern drastische Reaktionsbedingungen, d.h. extrem hohe Drucke[35-39] und lange Reaktionszeiten[15,40]. Ebenso ergibt sich daraus eine sehr geringe Selektivität der Umsetzung. Deshalb wurden neben "Aktivatoren" wie Iod oder

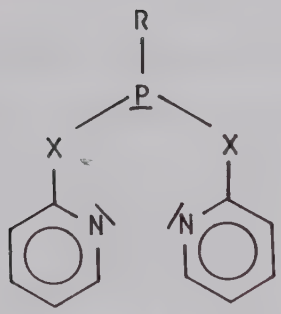
Iodide[41], die eine Reaktionsführung bei milderen Bedingungen ermöglichen, jedoch unerwünschte Nebenprodukte[42] induzieren, auch selektivitätssteigernde "Promotoren" - meist Donorliganden der fünften Hauptgruppe[43,44] - eingeführt. Gute Ergebnisse resultierten bei der Verwendung stark basischer Trialkylphosphane[45-47] oder phosphorhaltiger Chelatliganden[48]. Alle diese Maßnahmen haben indessen mit wenigen Ausnahmen[49,50] nicht ausgereicht, wirtschaftliche Verfahren zu entwickeln.

Große Bedeutung kommt der Steuerung übergangsmetallkatalysierter Reaktionen mit Hilfe spezieller Liganden zu; derartige Ligandensteuerungsphänomene werden in jüngster Zeit in verstärktem Umfang untersucht[51-54]. So sollten mehrzähnige, stark basische Liganden, welche neben Phosphor, das den festen Kontakt zum Metallatom herstellt, zusätzliche Donatoren wie Stickstoff enthalten, die Homologisierungsreaktion in bezug auf Aktivität und Selektivität positiv beeinflussen. Von diesen Liganden erwartet man, daß sie infolge hoher Elektronendichte negative Ladung auf das Zentralatom übertragen, wodurch die oxidative Addition des Substrats (z.B. Methyliodid)[55,56] erleichtert wird. Die Stickstoffdonatoren sollen schwächere, reversibel lösbare Bindungen zum Koordinationszentrum ausbilden, um auf diese Weise die während des Katalysecyclus erforderlichen freien Koordinationsstellen zu schaffen[57]. Weiterhin läßt sich durch solche mehrfunktionellen Liganden das Ligand/Zentralatom-Verhältnis verbessern, denn "zuviel Ligand" bewirkt erfahrungsgemäß eine deutliche

Aktivitätsverminderung[58]. Ganz maßgebend für den Kettenaufbau ist schließlich die sterische Beschaffenheit des Liganden, da nur sterisch anspruchsvolle Systeme die Verlängerung der C-Kette um eine Einheit begünstigen. Deshalb befaßt sich die vorliegende Arbeit mit der Synthese derartiger phosphorstickstoffhaltiger Liganden und der Untersuchung ihrer Eigenschaften in komplexchemischer, stereochemischer und spektroskopischer Hinsicht. Ferner wird ihre Wirkung in der homogenen Katalyse überprüft.

A L L G E M E I N E R T E I L

Gesucht werden Triorganylphosphane der allgemeinen Konstitution,



1a,a'-c',a''-c''

X \ R	Ph	t-Bu	Me
CH_2	a	b	
O	a'	b'	c'
NH	a''	b''	c''

die neben Phosphor noch weitere Donoratome (z.B. Stickstoff) enthalten. Sie sollen so konzipiert sein, daß sie zusammen mit einem Übergangsmetall wie Cobalt, nach Möglichkeit eine wesentliche Steigerung von Selektivität und Aktivität der Homologisierung von Methanol zu Ethanol bedingen. Dies läßt sich durch folgende sterische und elektronische Konzeption des Liganden bewirken:

- Erleichterung der oxidativen Addition des organischen Substrats (z.B. Methyliodid) an das Übergangsmetall durch ein elektronenreiches Metall. Diese Forderung wird durch Liganden mit hoher Elektronendichte ermöglicht, die in der Lage sind, ihre Ladung über mehrere Donorbindungen an das Übergangsmetall weiterzugeben.
- Die Liganden enthalten neben Phosphor als Ankeratom, das den festen Kontakt zum Übergangsmetall aufrecht erhält, Donoratome, welche nur schwache Bindungen zum Zentralatom eingehen, damit während des katalytisch gesteuerten Methanol-Hydrocarbonylierungsschrittes ständig freie Koordinationsstellen geschaffen werden können.
- Liganden mit Donoratomen aus der V. Hauptgruppe sind erfahrungsgemäß erforderlich, um die Selektivität, welche durch den zur Erhöhung der Aktivität notwendigen Zusatz von Iodverbindungen als Promotoren spürbar verloren geht, wieder zu erhöhen. Zuviel P-Ligand wirkt sich aber auf die Aktivität wiederum ungünstig aus. Dieses Problem sollte sich durch den Einsatz mehrzähniger Liganden beheben lassen, da dadurch das Ligand/Zentralatomverhältnis verbessert wird.
- Die sterische Beschaffenheit des Liganden ist ganz maßgebend für den Kettenaufbau. Sterisch anspruchsvolle Liganden, wie sie das Ziel dieser Arbeit darstellen, begünstigen meist die Verlängerung der C-Kette um nur eine Einheit. Bei Vorliegen einer Verbindung mit nur einem C-Atom (Metha-

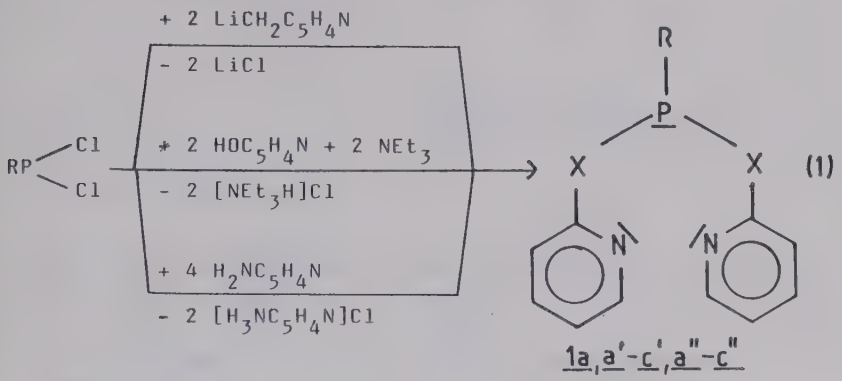
nol) führt dies zur gewünschten Bevorzugung von Acetaldehyd bzw. Ethanol.

Die Reste X sind nicht nur für günstige stereochemische Voraussetzungen zur Bildung einer Komplexverbindung mit geeigneten Übergangsmetallen verantwortlich. Da es sich um elektronenschiebende Gruppen handelt, erhöhen sie auch die Donorfähigkeit der Stickstoffatome in den Heterocyclen. Von ähnlich gebauten, die Reste X nicht enthaltenden pseudodreizähnigen Phosphanen[59-63] ist bekannt, daß sie für den chelatartigen Einbau eines Übergangsmetallatoms aus räumlichen Gründen ungeeignet sind. Sie fungieren lediglich als gewöhnliche, einzähnige, tertiäre P-Liganden.

1. Darstellung und Charakterisierung der Triorganylphosphane 1

Der Zugang zu den Liganden 1a,a'-c',a''-c'' erfordert drei voneinander verschiedene Synthesewege. Das P-N-Phosphan 1a erhält man nach einer modifizierten Vorschrift[59] aus Dichlorphenylphosphan und 2-Picolyllithium bei -60 °C [Gl.(1)]. Die Einwirkung der Dichlorphosphane $RPCl_2$ (R = Ph, t-Bu, Me) auf 2-Hydroxy- bzw. 2-Aminopyridin unter Verwendung von Triethylamin oder 2-Aminopyridin als Hilfsbasen liefert im Temperaturbereich zwischen -10 °C bis 0 °C auch die sauerstoff- und stickstoffhaltigen Spezies 1a'-c',a''-c'', mit Ausnahme

von 1b', in kristalliner Form [Gl.(1)]. Bei 1b' handelt es sich um eine farblose, nicht destillierbare, analysenreine



Flüssigkeit von öliger Konsistenz, die sich der Kristallisation hartnäckig widersetzt. Die farblosen Liganden 1a,a'-c', a''-c''[64] sind thermisch bis weit über 100 °C belastbar - eine für die Homologisierung wichtige Voraussetzung - und in polaren organischen Solventien gut löslich. Anwesenheit von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit, dies gilt insbesondere für 1a,a'-c', führt zu alsbaldiger Zersetzung. Unter Inertgasatmosphäre sind sie unbegrenzt haltbar.

Zur weiteren Charakterisierung der Liganden wurde 1a'' exemplarisch mit Schwefel oxidiert. Gemäß Gl.(2) bildet sich erwartungsgemäß das farblose, kristalline, gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unempfindliche, mit einem Schmelzpunkt von 147 °C thermisch erheblich belastbare, in polaren

organischen Medien lösliche Phosphansulfid $PhP(S)(NHC_5H_4N)_2$ (2a''). Die im IR-Spektrum beobachtete P=S-Streckschwingung (KBr) befindet sich mit 645 cm^{-1} im üblichen Rahmen[65-67].

$$\underline{1a''} \xrightarrow[\text{Benzol}]{1/8\ S_8} PhP(S)(NHC_5H_4N)_2 \quad (2)$$

$$\underline{2a''}$$

$t\text{-BuP}(CH_2C_5H_4N)_2$ (1b) ist durch Umsetzung von $t\text{-BuPCl}_2$ mit $LiCH_2C_5H_4N$ nicht faßbar, da die Reaktion unter intermediärer Bildung des Phosphaalkens $t\text{-BuP=CH}(C_5H_4N)$[68] ausweicht, letzteres dimerisiert sich sofort zu $[t\text{-BuP-CH}(C_5H_4N)]_2$[69].

1.1 Diskussion der Massen- und NMR-Spektren

Die bei massenspektroskopischen Untersuchungen mit Intensitäten zwischen 1 und 18 % auftretenden Molekülpeaks belegen den monomeren Aufbau der Triorganylphosphane 1a,a'-c',a''-c''. Sie sind durch zwei voneinander verschiedene, vom Rest R abhängige Zerfallsschemata charakterisiert (vgl. Abb. 1). So findet man für $R = C_6H_5$ (1a,a',a'') ausgehend vom Molekülpeak zunächst eine Abstraktion des XC_5H_4N-Restes. Die dabei entstehenden Spaltprodukte besitzen, wie sich aus den Signalintensitäten ableiten läßt, unterschiedliche Stabilität. So

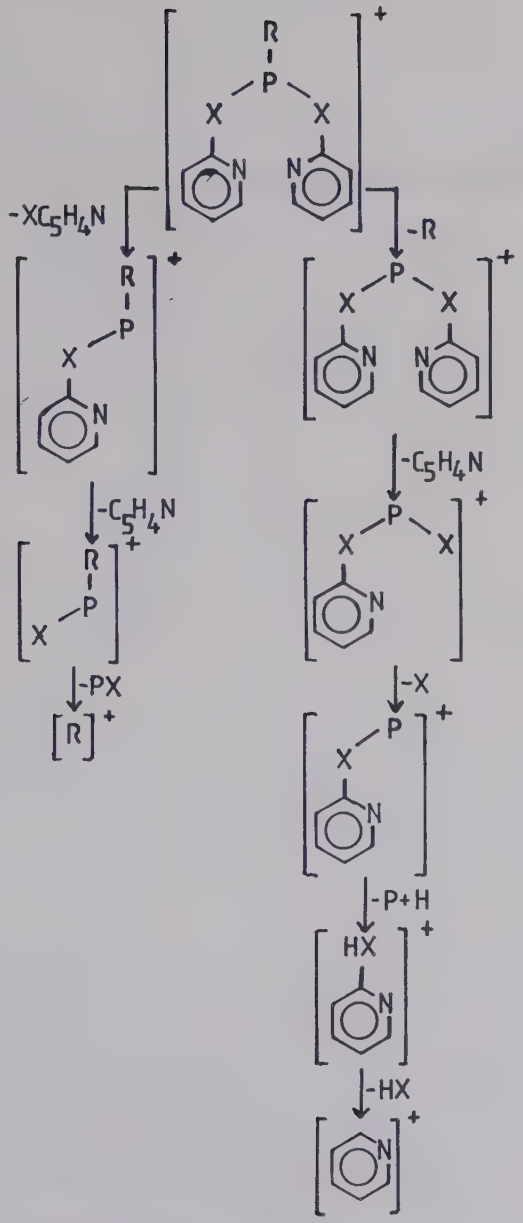


Abb. 1. Fragmentierungsschema der Triorganylphosphane $RP(XC_5H_4N)_2$ (1)

beobachtet man das durch Eliminierung des XC_5H_4N-Restes erhaltene Fragment im Massenspektrum von la als Basispeak, in denjenigen von la',a'' jedoch nur noch als Peak mit wesentlich geringerer Intensität. Im Gegensatz hierzu findet man bei den Alkylvertretern lb',b'',c',c'' zuerst Bindungsbruch zwischen Phosphor und der Alkylgruppe, wodurch man mit Ausnahme von lc'' die Basispeaks in den jeweiligen Massenspektren erhält. Hieran schließt sich ein weiterer Abbau unter Bildung der in Abb. 1 dargestellten Bruchstücke.

Zwischen δ = 6.19 und 8.49 ppm (vgl. Tab. 1) treten in den ^{1}H-NMR-Spektren der Liganden la,a'-c',a''-c'' (in $CDCl_3$) die typischen Multipletts für die heteroaromatischen und aromatischen Protonen auf. Die beiden identischen Methylen- und NH-Gruppen in la,a''-c'' führen zu einem im Vergleich zu 2-Methyl- und 2-Aminopyridin tieffeldverschobenen, im Falle von X = NH verbreiterten, Singulett (la,a'',c'')[67,70,71] bzw. Dublett (lb'') mit einer für P-N-H-Kopplungen üblichen Konstante[72]. Durch Wechselwirkung mit dem Phosphor erhält man in den Spektren der die Methyl- bzw. t-Butylgruppe enthaltenden Verbindungen lb',c',b'',c'' Dubletts mit Kopplungskonstanten in der erwarteten Größenordnung[73-76]. Damit in Übereinstimmung befinden sich die $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren, von la,a'-c',a''-c'', die gegenüber ähnlich aufgebauten Phosphanen jeweils nach höherem Feld verschobene Signale aufweisen (vgl. Tab. 1)[59,77,78]. Die NMR-Daten deuten also insgesamt auf eine hohe Elektronendichte im Liganden hin, ver-

Tab. 1. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten in den ^{1}H-($CDCl_3$, int. Standard TMS) und $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren ($CHCl_3$, ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D_2O) von 1a,a'-c',a''-c''

	^{1}H-NMR Chemische Verschiebungen δ [ppm]	Zuordnung	Kopplungskonstanten J [Hz]	$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR Chemische Verschiebungen δ [ppm]
1a	3.36 (s)	$P(C\underline{H}_2C_5H_4N)_2$		- 13.7 (s)
	6.94-8.49 (m)	PC_6H_5, $P(CH_2C_5\underline{H}_4N)_2$		
1a'	6.19-8.28 (m)	PC_6H_5, $P(OC_5H_4N)_2$		148.7 (s)
1b'	1.24 (d)	$PC(CH_3)_3$	$^{3}J_{PH}$ = 13.43	166.9 (s)
	6.69-8.20 (m)	$P(OC_5H_4N)_2$		

Fortsetzung von Tab. 1.

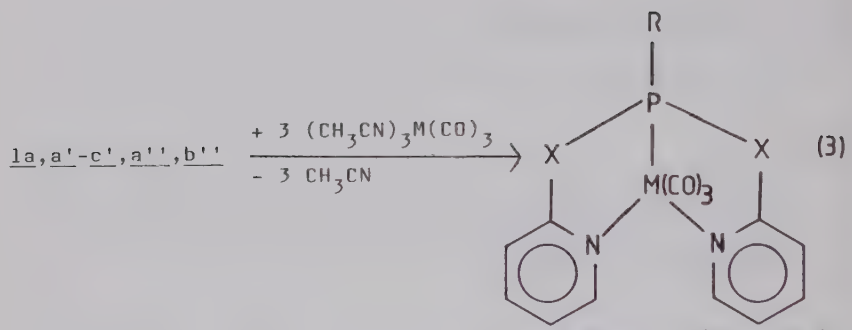
	^{1}H-NMR Chemische Verschiebungen δ [ppm]	Zuordnung	Kopplungskonstanten J [Hz]	$^{31}P\{^1H\}$-NMR Chemische Verschiebungen δ [ppm]
1c'	1.72 (d)	PCH_3	$^2J_{PH}$ = 11.15	153.3 (s)
	6.20-8.18 (m)	$P(OC_5H_4N)_2$		
1a''	6.05 (s)	$P(N\underline{H}C_5H_4N)_2$		44.1 (s)
	6.59-8.12 (m)	PC_6H_5, $P(NHC_5\underline{H}_4N)_2$		
1b''	1.18 (d)	$PC(CH_3)_3$	$^3J_{PH}$ = 14.16	54.6 (s)
	5.28 (d)	$P(N\underline{H}C_5H_4N)_2$	$^2J_{PH}$ = 10.00	
	6.61-8.13 (m)	$P(NHC_5\underline{H}_4N)_2$		
1c''	1.68 (d)	PCH_3	$^2J_{PH}$ = 7.63	45.0 (s)
	5.66 (s)	$P(N\underline{H}C_5H_4N)_2$		
	6.34-8.14 (m)	$P(NHC_5\underline{H}_4N)_2$		

bunden mit einer erhöhten Basizität des Phosphors und der beiden Stickstoffatome. Damit ist eine weitere für die Homologisierung wichtige Voraussetzung erfüllt.

2. Darstellung und Charakterisierung von Carbonyl-P-N-Ligand-Metall-Komplexen

Die nachstehend aufgeführten Versuche dienten dem Nachweis, ob die Liganden 1 in entsprechenden Metallkomplexen ihre potentielle Dreizähnigkeit entfalten können. Als ideale Testsubstanzen eignen sich hierfür Carbonylderivate von Metallen der VI. Nebengruppe, speziell die Komplexe fac-$(CH_3CN)_3M(CO)_3$ (M = Cr, Mo, W)[79-86]. Sie bieten sich nicht nur wegen ihrer günstigen stereochemischen Beschaffenheit an, sondern auch wegen der leichten Austauschbarkeit der drei CH_3CN-Moleküle durch die trifunktionellen P-N-Liganden 1a,a'-c',a''-c''.

Bei der Einwirkung von 1a,a'-c',a'',b'' auf fac-$(CH_3CN)_3M(CO)_3$ (M = Cr, Mo, W) in siedendem THF bilden sich tatsächlich in guten Ausbeuten die leuchtend hellgelben bis rostroten Tricarbonyl-P-N-Ligand-Metall-Komplexe von Chrom (3a,a',a''), Molybdän (4a,a'-c',a'') und Wolfram (5a,a',a'',b'') [Gl.(3)], die sich selbst in polaren organischen Mitteln nur mäßig lösen. Beachtlich ist ihre Stabilität, die Zersetzungspunkte liegen zwischen



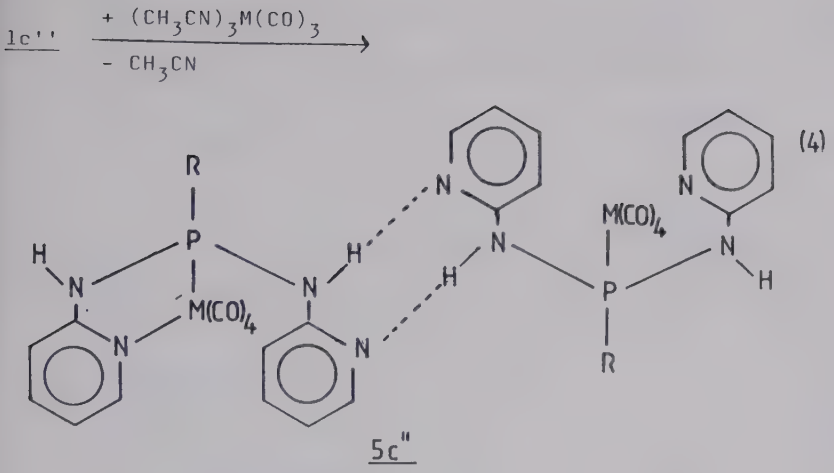
3a,a',a'',4a,a'-c',a'',5a,a',a'',b''

M	Cr	Mo	W
	3	4	5

140 °C und 318 °C. Unter Inertgasatmosphäre sind sie unbegrenzt haltbar.

4,5a',3-5a'' und 5b'' kristallisieren mit bis zu zwei Molekülen THF, beim Entfernen des Kristallsolvens gehen sie in den amorphen Zustand über.

Führt man die Umsetzung von 1c'' mit $(CH_3CN)_3W(CO)_3$ unter vergleichbaren Bedingungen wie in Gl.(3) durch, so erhält man überraschenderweise den gelben Tetracarbonyl-Komplex 5c'' [Gl.(4)], welcher sich bereits in schwach polaren Medien löst und sich mit einem Zersetzungspunkt von nur 73 °C deutlich von den Tricarbonyl-P-N-Ligand-Metall-Komplexen abhebt. Aus Toluol kristallisiert 5c'' mit einem Mol Solvens, das sich



5c''

in den Elementaranalysen und im ^{1}H-NMR-Spektrum durch zusätzliche Signale bei δ = 7.20 und 2.32 ppm zu erkennen gibt. In 5c'' ist der Ligand 1c'' nur zweizähnig gebunden. Hierfür spricht vor allem das IR-Spektrum; im 5µm-Bereich (Lsg. in CH_3CN) beobachtet man unter Berücksichtigung einer Schulter vier Absorptionen (vgl. Tab. 2), die für cis-ständige Carbonylgruppen charakteristisch sind[87-89]. Die Zweizähnigkeit von 1c'' läßt sich durch das Auftreten von Wasserstoffbrückenbindungen in 5c'' erklären. Bei 3488 und 3376 cm^{-1} (vgl. Abb. 2) treten zwei N-H-Banden auf, die gegenüber den Absorptionen im Spektrum des freien Liganden 1c'' (3446, 3184 cm^{-1}, KBr) kurzwellig verschoben sind, wobei die höherfrequente der ungestörten N-H-Funktion, die bei niedrigeren

Tab. 2. C≡O-Valenzschwingungen in den IR-Spektren (Lsg. in CH_3CN) [cm^{-1}] von 3a,a',a'',4a,a'-c',a'', 5a,a',a''-c''

Verbindung	ν(C≡O) [cm^{-1}]		
3a	1910 sst	1795 sst	
3a'	1929 sst	1834 sst	1808 sst
3a''	1909 sst	1802 sst	1790 sst
4a	1910 sst	1798 sst	1790 sst
4a'	1944 sst	1851 sst	1819 sst
4b'	1940 sst	1845 sst	1815 sst
4c'	1942 sst	1848 sst	1818 sst
4a''	1925 sst	1821 sst	1800 sst
5a	1908 sst	1794 sch	1788 sst
5a'	1927 sst	1833 sst	1806 sst
5a''	1906 sst	1803 sst	1785 sst
5b''	1912 sst	1807 sst	1790 sst
5c''	2010 s-m 1888 sst	1875 sch	1828 st

Wellenzahlen auftretende dagegen einer Wasserstoffbrücken-bindung zwischen der NH-Gruppe und dem Stickstoffatom einer benachbarten Pyridylgruppe zugeordnet werden kann. Konzen-

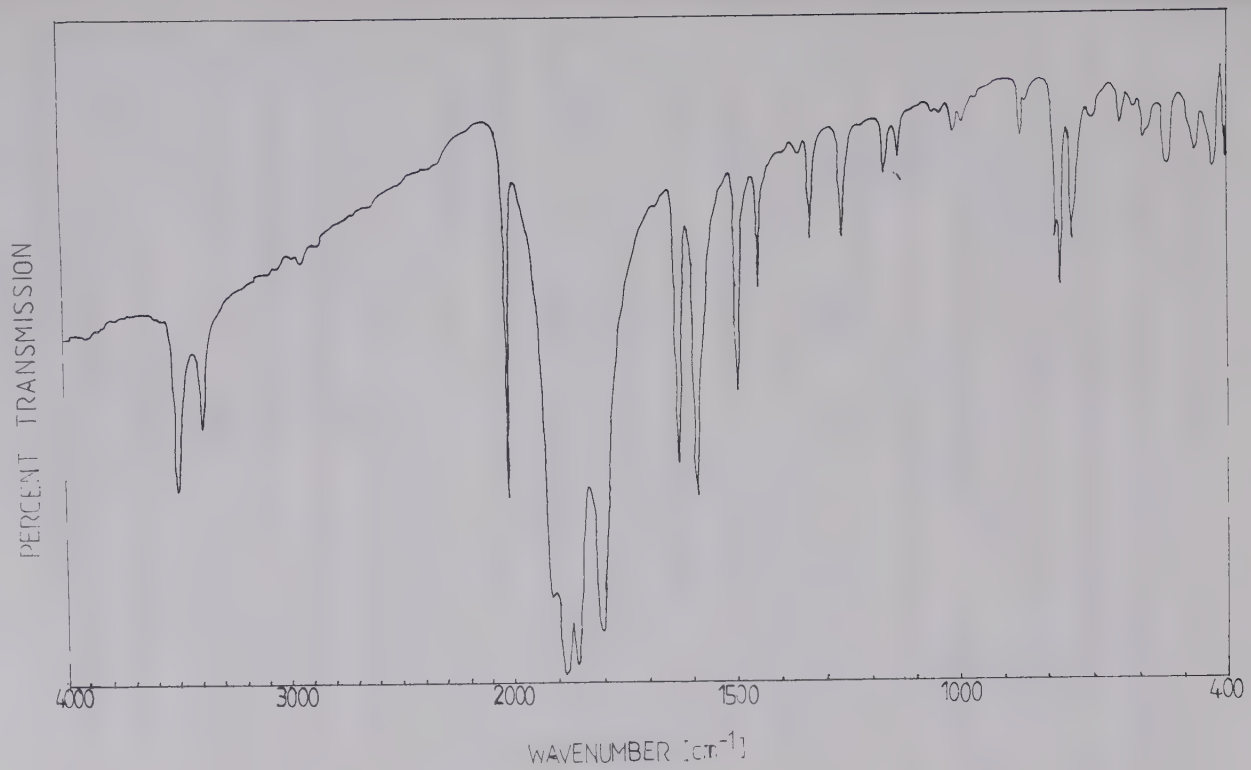


Abb. 2. IR-Spektrum (in KBr) von $(OC)_4W[CH_3P(NHC_5H_4N)_2]$ (5c') im Bereich von 400 - 4000 cm^{-1}

trationsabhängige Messungen in CH_3CN deuten auf intermolekulare Wechselwirkungen hin. Bei zunehmender Verdünnung wird vor allem die längerwellige N-H-Absorption nach höheren Frequenzen verschoben, entsprechend einer Schwächung der Brükkenbindung. Auch in den Komplexen $(OC)_3M[PhP(NHC_5H_4N)_2]$ (3-5a'') beobachtet man Wasserstoffbrücken zwischen jeweils beiden NH-Gruppierungen und Solvens-THF. Daß der zweite NH-Rest in 5c'' nicht an einer solchen Assoziation beteiligt ist, zeigt sich im ^{1}H-NMR-Spektrum (Lsg. in CD_3CN), in welchem die typischen THF-Protonen-Resonanzen fehlen, dafür aber bei δ = 5.83 ppm das gegenüber 1c'' tieffeldverschobene NH-Proton erkennbar ist. Grundsätzlich ist eine polymere oder dimere Verknüpfung von 5c'' denkbar. Aufgrund der geometrischen Parameter, die am Beispiel von $(OC)_3W[PhP(NHC_5H_4N)_2]$ (5a'') durch eine Röntgenstrukturanalyse (vgl. Tab. 4 und Abb. 9) erhalten wurden, ist jedoch aus sterischen Gründen eine dimere Verknüpfung über H-Brücken wahrscheinlicher. Molekülmodelle deuten darauf hin, daß eine Konfiguration, in der sich die $W(CO)_4$- und P-gebundenen Methylgruppen in trans-Position befinden, vorteilhafter ist. Durch den hohen sp^2-Anteil der beiden NH-Stickstoffatome in 5c'' entsteht ein nahezu planarer Achtring an dem je zwei Pyridylringe und NH-Gruppen beteiligt sind.

Die in den freien Liganden 1a''-c'' ebenfalls vorhandenen intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen werden bei der Komplexierung an ein Übergangsmetall nur dann gelöst und durch

solche mit THF ersetzt, wenn es sich um einen sterisch anspruchsvollen Substituenten am Phosphor handelt. Damit steht einer dreizähnigen Funktion nichts im Wege. Bei der wenig Raum beanspruchenden Methylgruppe bleiben die intermolekularen NH-Pyridyl-Brückenbindungen erhalten, da hier keine Wechselwirkung und eine damit verbundene sterische Abstoßung mit den $M(CO)_4$-Gruppen oder an der Wasserstoffbrückenbindung beteiligten Pyridylresten auftritt. Die Zweizähnigkeit von 1c'' im Komplex 5c'' läßt sich somit zwanglos erklären, da sich der zweite Pyridylrest im Liganden infolge der H-Brücken auf der dem Metall abgewandten Seite befindet. Die fehlende Möglichkeit von 1c'' als dreizähniger Ligand zu fungieren dürfte auch die Ursache für die unbefriedigenden Ergebnisse hinsichtlich Umsatz und Selektivität bei der Homologisierung von Methanol zu Ethanol sein.

Die Zusammensetzung der Metallkomplexe 3a,a',a'',4a,a'-c', 5a,a',a'',b'' wird durch elektronenstoßinduzierte Massenspektren, die von 4a'' durch ein Felddesorptions-Massenspektrum belegt. In allen Fällen tritt ein Molekülpeak auf, den man bei 5c'' auch im Felddesorptions-Massenspektrum nicht beobachtet. Der hier erscheinende Massenpeak entspricht einem um vier CO-Einheiten ärmeren Molekülfragment[90].

In den IR-Spektren (in CH_3CN) von 3a,a',a'',4a,a'-c',a'', 5a,a',a'',b'' findet man im 5µm-Bereich drei meist gut aufgelöste, im Vergleich zu üblichen Phosphankomplexen[87,91-94] erheblich langwellig verschobene Absorptionen terminaler C≡O-Valenzschwingungen (vgl. Tab. 2 und Abbn. 3-5). Dies spricht

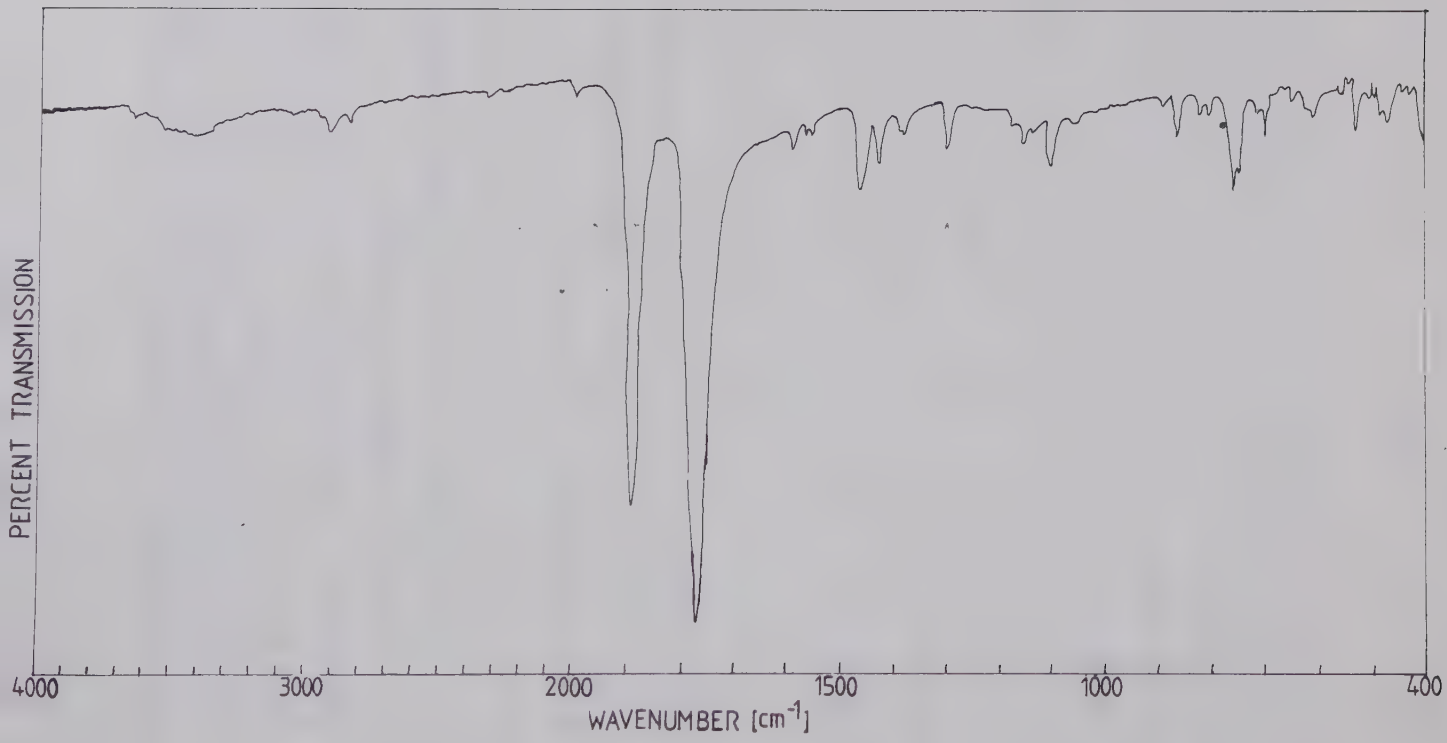


Abb. 3. IR-Spektrum (in KBr) von $(OC)_3W[PhP(CH_2C_5H_4N)_2]$ (5a) im Bereich von 400 - 4000 cm^{-1}

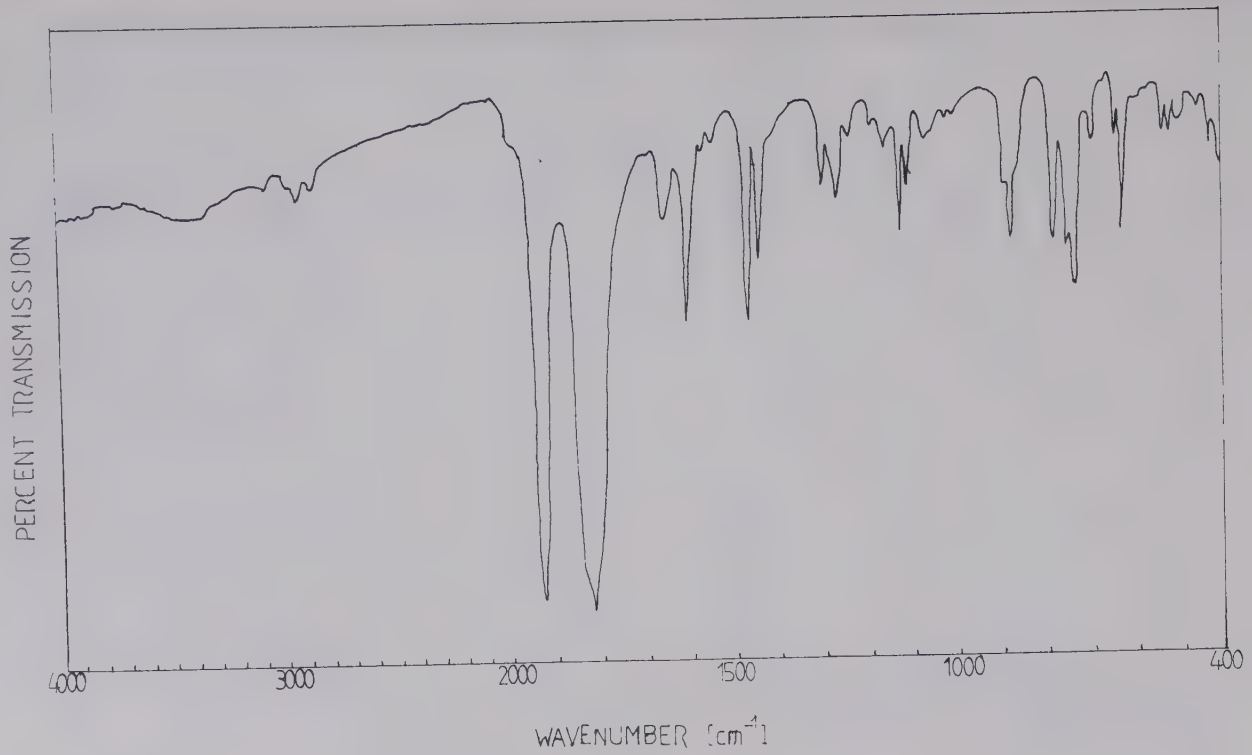


Abb. 4. IR-Spektrum (in KBr) von $(OC)_3W[PhP(OC_5H_4N)_2]$ (5a') im Bereich von 400 - 4000 cm^{-1}

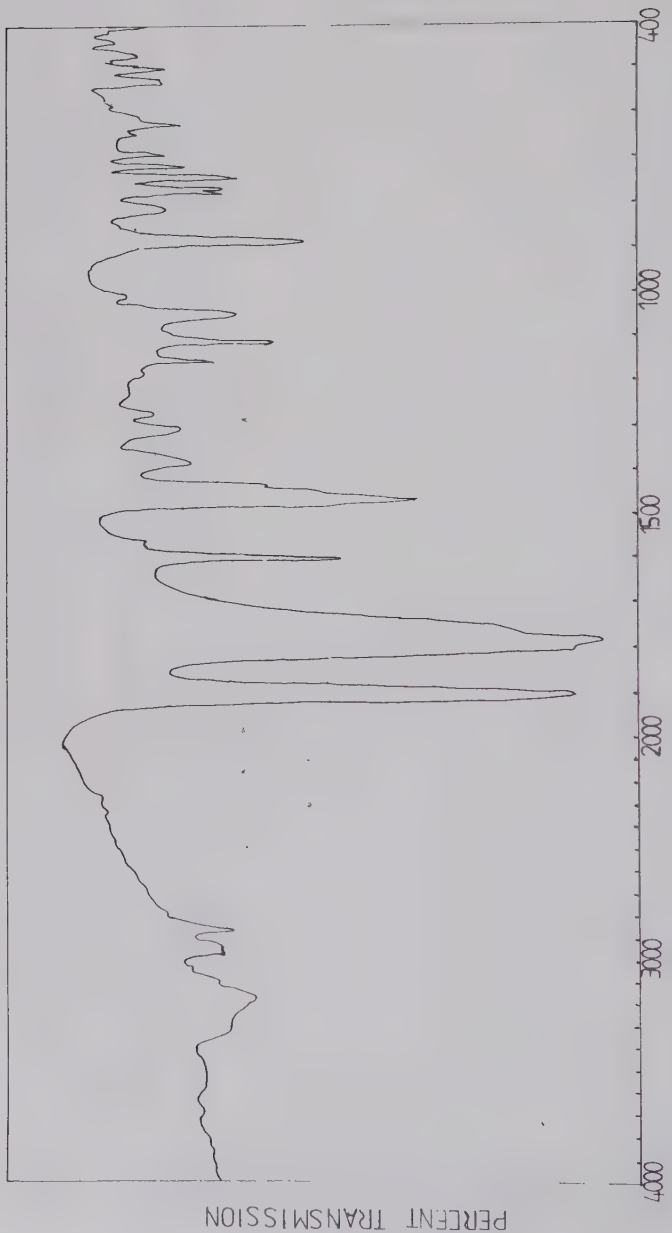


Abb. 5. IR-Spektrum (in KBr) von $(OC)_3W[PhP(NHC_5H_4N)_2]$ (5a'') im Bereich von 400 - 4000 cm^{-1}

für eine merkliche Ladungsübertragung des jeweiligen P-N-Liganden auf die Zentralatome Chrom, Molybdän und Wolfram.

Die mit der Komplexierung von 1a,a'-c',a''-c'' an Chrom, Molybdän bzw. Wolfram verbundene Entschirmung der H-Atome bedingt in den ^{1}H-NMR-Spektren von 3a,a',a'',4a,a'-c',a'', 5a,a',a''-c'' eine Tieffeldverschiebung der Signale der Phenyl-, Pyridyl-, t-Butyl- und Methylprotonen (vgl. Tab. 3 und Tab. 1). Die t-Butyl- und Methylwasserstoffatome führen durch Wechselwirkung mit ^{31}P zu Dubletts mit Kopplungskonstanten in der üblichen Größenordnung[87,88]. Im Spektrum von 5c'' ist das Dublett allerdings von einem Singulett überlagert, das von dem bereits erwähnten Kristall-Toluol (vgl. auch Seite 14) herrührt. Deutlich verändern sich die ^{1}H-NMR-Spektren von 3-5a gegenüber 1a in bezug auf die Methylenprotonen. So führen diese bei den Komplexen zu jeweils acht gut aufgelösten Linien. Der Grund liegt darin, daß in 3-5a durch Komplexierung des die Methylgruppe enthaltenden Ligandensystems die freie Drehbarkeit der P-CH_2- und CH_2-$C_{heteroaromat.}$-Bindungen verloren geht, wodurch die beiden H-Atome ihre Äquivalenz verlieren. Dadurch sind sie im ^{1}H-NMR-Spektrum unterscheidbar. Wegen der betragsmäßig relativ großen Kopplungskonstanten im Vergleich zur Differenz der chemischen Verschiebungen der geminalen Protonen ergibt sich ein AB-System. Durch zusätzliche Kopplung mit ^{31}P, welche im freien Ligand 1a nicht auftritt, wird das Spektrum in ein ABX-Muster übergeführt (vgl. Tab. 3 und Abbn. 6-8)[95].

Tab. 3. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten in den ^{1}H- (CD_3CN, int. Standard TMS) und $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren (CH_3CN, ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D_2O) von 3a,a',a'',4a,a'-c',a'',5a,a',a''-c''

	^{1}H-NMR Chemische Verschiebungen δ [ppm]	Zuordnung	Kopplungskonstanten J [Hz]	$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR Chemische Verschiebungen δ [ppm]
3a	3.71	H^1-C-H^2	$^{2}J_{H^1H^2}$ = 17.60	59.9 (s)
	4.04	H^1-C-H^2	$^{2}J_{PH^1}$ = 12.86	
			$^{2}J_{PH^2}$ = 6.53	
	6.95-9.39 (m)	PC_6H_5, $P(CH_2C_5H_4N)_2$		
3a'	6.92-8.89 (m)	PC_6H_5, $P(OC_5H_4N)_2$		205.7 (s)

Fortsetzung von Tab. 3.

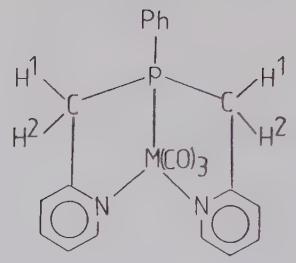
	^{1}H-NMR Chemische Verschiebungen δ [ppm]	Zuordnung	Kopplungs-konstanten J [Hz]	^{31}P{^{1}H}-NMR Chemische Verschiebungen δ [ppm]
3a''	6.61-8.95 (m)	PC_6H_5, $P(NHC_5\underline{H}_4N)_2$		130.6 (s)
4a	3.64	H^1-C-H^2	$^2J_{H^1H^2}$ = 17.10	35.2 (s)
	4.06	H^1-C-H^2	$^2J_{PH^1}$ = 11.8i	
			$^2J_{PH^2}$ = 8.36	
	6.94-9.22 (m)	PC_6H_5, $P(CH_2C_5\underline{H}_4N)_2$		
4a'	6.84-8.64 (m)	PC_6H_5, $P(OC_5H_4N)_2$		210.9 (s)

Fortsetzung von Tab. 3.

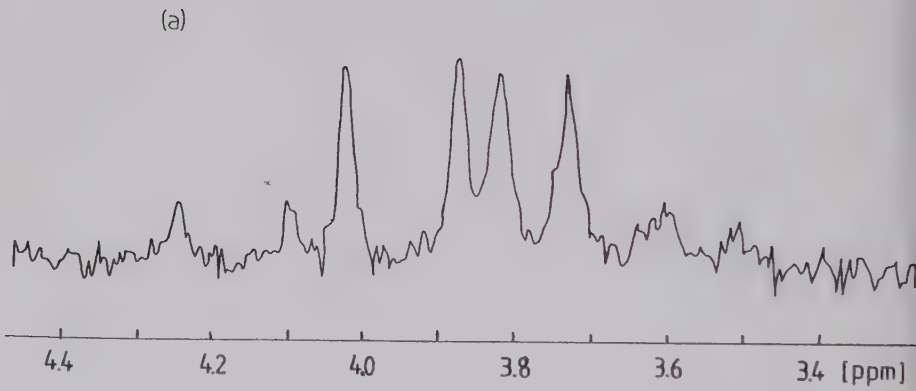
	^{1}H-NMR Chemische Verschiebungen δ [ppm]	Zuordnung	Kopplungskonstanten J [Hz]	^{31}P{^{1}H}-NMR Chemische Verschiebungen δ [ppm]
4b'	1.46 (d)	$PC(CH_3)_3$	$^3J_{PH}$ = 17.44	233.8 (s)
	6.91-8.74 (m)	$P(OC_5H_4N)_2$		
4c'	2.27 (d)	PCH_3	$^2J_{PH}$ = 2.73	227.8 (s)
	6.90-8.80 (m)	$P(OC_5H_4N)_2$		
4a''	6.61-8.73 (m)	PC_6H_5, $P(NHC_5\underline{H}_4N)_2$		105.7 (s)
5a	3.57	H^1-C-H^2	$^2J_{H^1H^2}$ = 17.76	37.6 (s)
	4.19	H^1-C-H^2	$^2J_{PH^1}$ = 11.33	
			$^2J_{PH^2}$ = 9.51	
	7.05-9.31 (m)	PC_6H_5, $P(CH_2C_5\underline{H}_4N)_2$		

Fortsetzung von Tab. 3.

	^{1}H-NMR Chemische Verschiebungen δ [ppm]	Zuordnung	Kopplungskonstanten J [Hz]	^{31}P{^{1}H}-NMR Chemische Verschiebungen δ [ppm]
5a'	6.92-8.91 (m)	PC_6H_5, $P(OC_5H_4N)_2$		208.4 (s)
5a''	6.56-8.82 (m)	PC_6H_5, $P(NHC_5\underline{H}_4N)_2$		108.4 (s)
5b''	1.46 (d)	$PC(CH_3)_3$	$^3J_{PH}$ = 17.10	130.7 (s)
	6.52-8.80 (m)	$P(NHC_5\underline{H}_4N)_2$		
5c''	2.27 (d)	PCH_3		
	5.83 (s)	$P(N\underline{H}C_5H_4N)_2$		
	6.42-8.43 (m)	$P(NHC_5\underline{H}_4N)_2$		



ABX



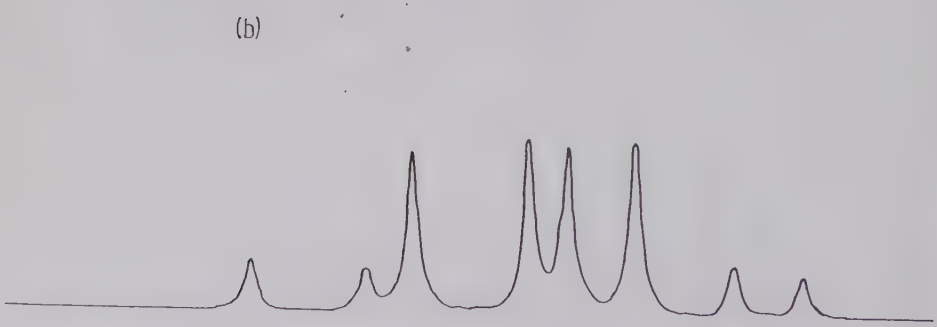


Abb. 6. Ausschnitt aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum (CD_3CN) von $(OC)_3Cr[PhP(CH_2C_5H_4N)_2]$ (3a)
[(a) gemessen, (b) computer-simuliert].

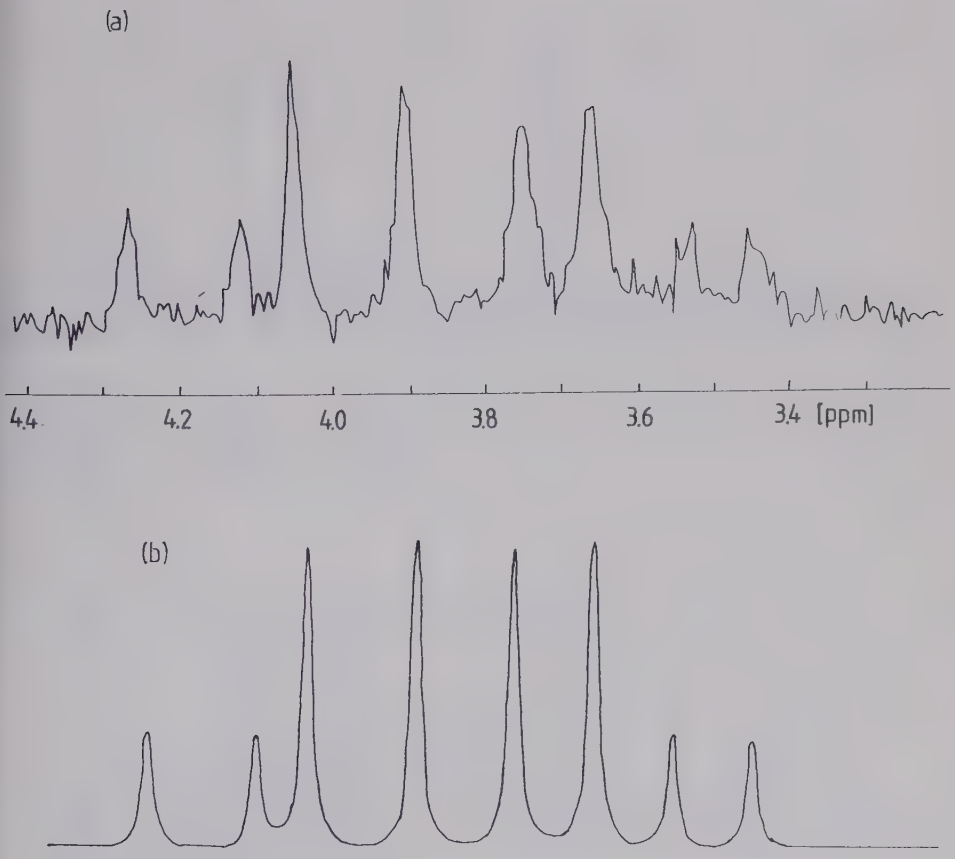


Abb. 7. Ausschnitt aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum (CD_3CN) von $(OC)_3Mo[PhP(CH_2C_5H_4N)_2]$ (4a)
[(a) gemessen, (b) computer-simuliert].

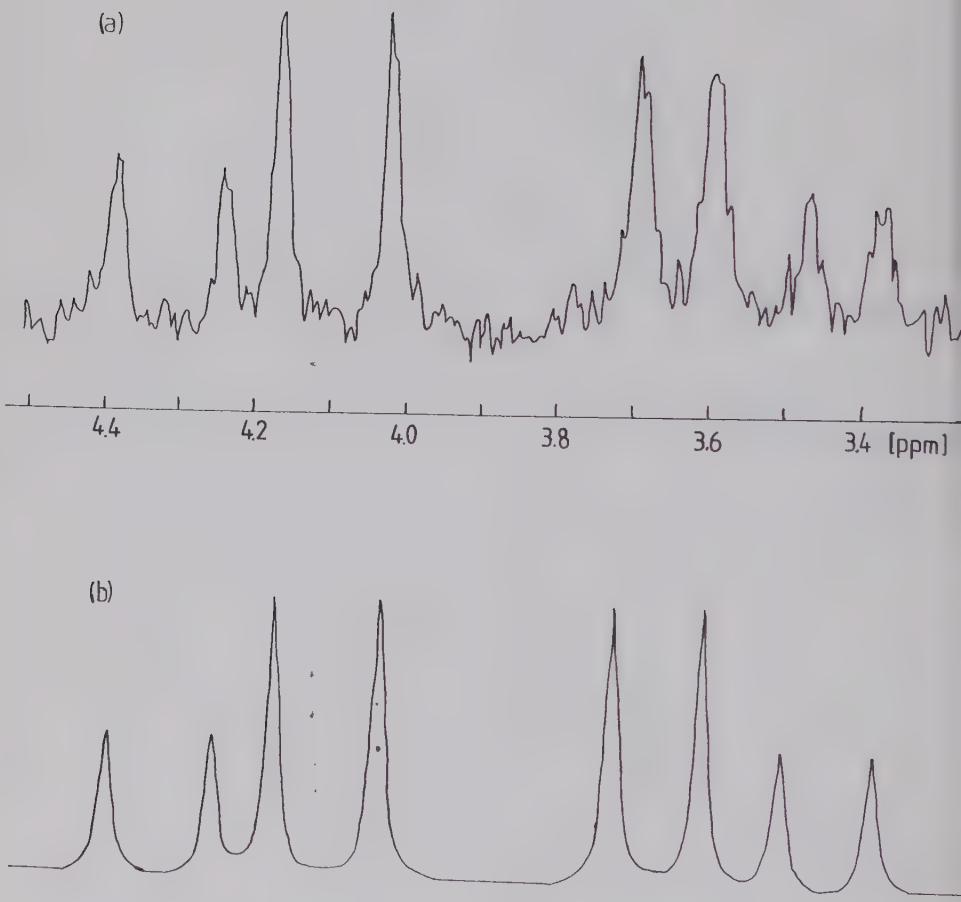


Abb. 8. Ausschnitt aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum (CD_3CN) von $(OC)_3W[PhP(CH_2C_5H_4N)_2]$ (5a)
[(a) gemessen, (b) computer-simuliert].

Bedingt durch den H-D-Austausch erscheinen in den ^{1}H-NMR-Spektren von 3-5a'',5b'' nur die für die aromatischen und heteroaromatischen Reste bzw. den t-Butylrest zu erwartenden Signale. Außerdem macht sich die Anwesenheit von THF in den Komplexen 4,5a',3-5a'' und 5b'' durch zusätzliche, charakteristische Signale bemerkbar.

Die ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektren von 3a,a',a'',4a,a'-c',a'',5a,a',a'',b'' bestätigen das Vorliegen einer direkten Metall-Phosphor-Bindung; die gegenüber den freien Liganden 1a,a'-c',a''-c'' festgestellte Tieffeldverschiebung der Signale liegt im Rahmen bekannter Verbindungen[93,94,96].

2.1 Kristallstruktur von $(OC)_3W[PhP(NHC_5H_4N)_2]$ (5a'')

In 5a'' ist das zentrale Wolframatom in zwei nahezu planare fünfgliedrige Chelatringe eingebaut (vgl. Abb. 9). Durch die Atome W, N(2), C(25) und W, N(1), C(15) läßt sich je eine Ebene legen, von der N(3) und N(4) 11 pm nach "oben" und der Phosphor 11 pm nach "unten" abweichen. Die in den Chelatringen befindlichen Ausgleichsebenen bilden einen Diederwinkel von 95.5 °. Während der W-P-Abstand etwa der Summe der Kovalenzradien entspricht (vgl. Tab. 4) und sich auch in der Größenordnung vergleichbarer Wolframkomplexe befindet[93], sind die W-N(1)- und W-N(2)-Distanzen mit ca. 227 pm gegenüber dem Erwartungswert

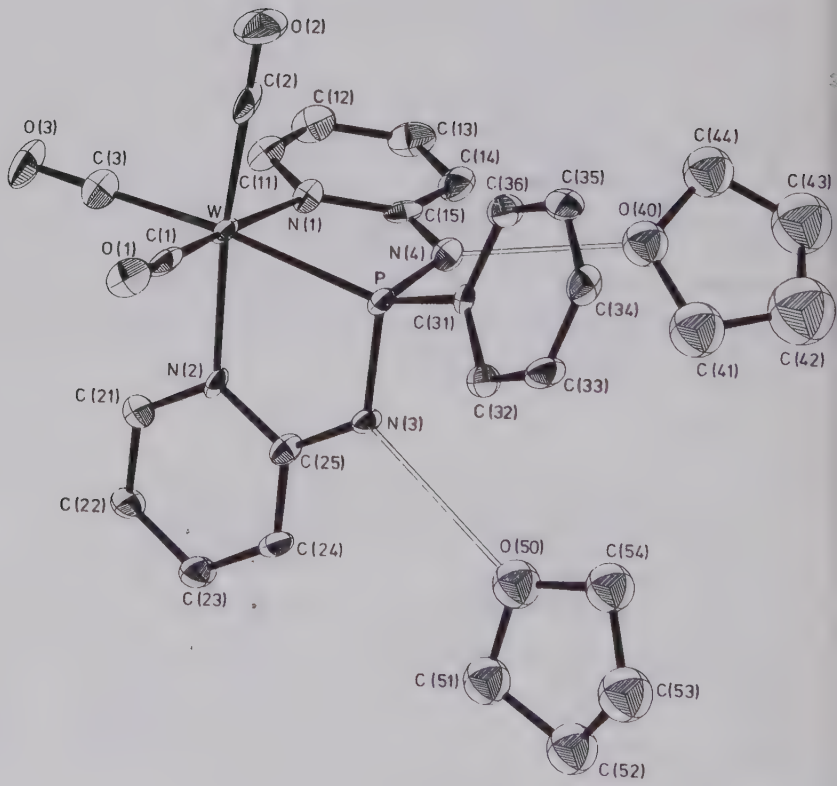


Abb. 9. ORTEP-Bild von 5a''. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 80 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tab. 4. Abstände [pm] und Winkel [Grad] von 5a''. Zur Bezeichnung der Atome siehe Abb. 9. Die in Klammern angegebenen Zahlen sind die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle

Atome	Abstand	Atome	Abstand
W-P	243.6(1)	N(2)-C(25)	136.2(6)
W-N(1)	226.6(4)	N(2)-C(21)	135.4(7)
W-N(2)	228.1(5)	N(3)-C(25)	140.5(7)
W-C(1)	194.3(5)	N(4)-C(15)	139.0(6)
W-C(2)	194.2(7)	C(11)-C(12)	139.9(8)
W-C(3)	196.9(6)	C(12)-C(13)	139.8(8)
P-N(3)	170.3(5)	C(13)-C(14)	139.0(7)
P-N(4)	168.7(4)	C(14)-C(15)	141.2(7)
P-C(31)	181.3(6)	C(21)-C(22)	139.2(9)
O(1)-C(1)	116.7(6)	C(22)-C(23)	141.2(7)
O(2)-C(2)	118.7(7)	C(23)-C(24)	138.8(8)
O(3)-C(3)	117.2(7)	C(24)-C(25)	138.0(8)
N(1)-C(15)	135.9(7)	N(3)-O(50)	308.4(6)
N(1)-C(11)	135.8(7)	N(4)-O(40)	280.4(7)

Fortsetzung von Tab. 4.

Atome	Winkel	Atome	Winkel
P-W-N(1)	75.1(1)	W-C(2)-O(2)	179.5(5)
P-W-N(2)	74.8(1)	W-C(3)-O(3)	177.9(6)
P-W-C(1)	100.4(2)	W-N(1)-C(15)	122.0(3)
P-W-C(2)	98.8(2)	W-N(1)-C(11)	121.2(3)
P-W-C(3)	167.3(2)	W-N(2)-C(25)	122.3(4)
N(1)-W-N(2)	85.1(2)	W-N(2)-C(21)	120.9(3)
N(1)-W-C(1)	175.3(2)	N(3)-P-N(4)	108.2(2)
N(1)-W-C(2)	92.6(2)	N(3)-P-C(31)	103.6(2)
N(1)-W-C(3)	96.9(2)	N(4)-P-C(31)	101.8(3)
N(2)-W-C(1)	95.1(2)	P-N(3)-C(25)	118.5(3)
N(2)-W-C(2)	173.5(2)	P-N(4)-C(15)	119.6(4)
N(2)-W-C(3)	94.9(2)	N(1)-C(15)-N(4)	117.3(4)
C(1)-W-C(2)	86.7(3)	N(1)-C(15)-C(14)	123.1(5)
C(1)-W-C(3)	87.8(2)	N(4)-C(15)-C(14)	119.5(5)
C(2)-W-C(3)	91.4(3)	N(2)-C(25)-N(3)	117.3(5)
W-P-N(3)	104.4(2)	N(2)-C(25)-C(24)	122.8(6)
W-P-N(4)	103.6(2)	N(3)-C(25)-C(24)	119.8(5)
W-P-C(31)	133.6(2)	C(11)-N(1)-C(15)	116.6(4)
W-C(1)-O(1)	176.6(5)	C(21)-N(2)-C(25)	116.7(5)

für eine Einfachbindung (200 pm) im Sinne einer Bindungsaufweitung merklich vergrößert. Dagegen sind die Entfernungen von P zu N(3) und N(4) geringfügig verringert[97]. Der stark basische Charakter des P-N-Liganden 1a'' macht sich in einer Verkürzung der W-C(1)-, W-C(2)- und W-C(3)-Abstände und einer gleichzeitigen Aufweitung der C(1)-O(1)-, C(2)-O(2)- und C(3)-O(3)-Abstände in den facial angeordneten Carbonylgruppen bemerkbar. Die erhebliche Ladungsübertragung von 1a'' auf 5a'' wird somit auch durch die Kristallstrukturbestimmung bestätigt. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt auch, daß in der Nähe von N(3) und N(4) (ca. 294 pm) je ein THF-Molekül vorhanden ist. Der unterhalb der van der Waals-Radien gefundene N(3)-O(50)- und N(4)-O(40)-Kontakt spricht für Wasserstoffbrückenbindungen. Allerdings konnten die Wasserstoffatome aufgrund der hohen Temperaturfaktoren der THF-Atome nicht eindeutig lokalisiert werden. Die Wasserstoffbrückenbindung beobachtet man auch im IR-Spektrum von 5a''. Die NH-Valenzschwingung läßt sich bei 3170 cm^{-1} (KBr) zuordnen, sie ist damit gegenüber 1a'' (3347 cm^{-1}) deutlich langwellig verschoben. Mit Ausnahme der Winkel P-W-N(1) und P-W-N(2) ist der Koordinationsoktaeder am Wolfram nur geringfügig verzerrt. Die Abweichung ist auf die durch die Chelatringe gegebene Ringspannung zurückzuführen. Dagegen ist der Koordinationstetraeder am Phosphor teilweise erheblich gestört. So beträgt der Winkel W-P-C(31) ca. 134 °. Mit Ausnahme des Winkels

N(3)-P-N(4) befinden sich alle anderen Winkel am Phosphor unter dem für einen Tetraeder zu erwartenden Wert.

3. Hochdruckversuche

Im Anschluß an ihre komplexchemische Charakterisierung wurde auch der Einfluß der Liganden 1 auf Aktivität und Selektivität bei der Methanolhomologisierung geprüft. Die Versuche wurden unter relativ milden Bedingungen bei Drucken und Temperaturen zwischen 200 und 300 bar bzw. 155 und 180 °C bei einer Reaktionszeit von durchschnittlich 2.5 Stunden durchgeführt. Das Synthesegasverhältnis CO/H_2 betrug 1:1, als Aktivator fand elementares Iod Verwendung. Für die "in-situ"-Hydrierung[98] von Acetaldehyd zu Ethanol wurde $RuCl_3 \cdot 3\ H_2O$ zugesetzt.

Vergleicht man die in Tab. 5. zusammengestellten Ergebnisse der Hochdruckexperimente, so beobachtet man bemerkenswerte Unterschiede. Mit 6 % findet man für 1a (X = CH_2) die weitaus geringste Selektivität. Die besten Resultate liefern die Liganden 1a'-c' mit X = O; die Selektivitäten steigen hier bei einem Umsatz zwischen 50 und 85 % auf knapp 40 % an. Dazwischen befinden sich die Spezies 1a''-c''. Ebenfalls nicht ohne Einfluß auf die Selektivität ist die Art des Substituenten R. Innerhalb der durch X charakterisierten Gruppen begünstigen die am Phosphor alkylierten Liganden 1b',c',b''

Tab. 5. Umsatz und Selektivität der Methanolhomologisierung als Funktion von Promotor, Druck, Temperatur (CO/H_2 = 1:1, Co/I_2 = 1:1, Co/Ru = 10:1, Co/MeOH = 1:200, Co/Phosphan = 1:1)

Promotor	Druck [bar]	Temperatur [°C]	Umsatz [%]	S^a_{EtOH} [%]	S_{MeOAc} [%]	S_{EtOAc} [%]	$S_{n\text{-}PrOH}$ [%]	S_{HOAc} [%]
1a	300	180	62.2	6.1	7.9	0.5	0.1	0.7
	300	155	40.3	2.4	6.1	0.1	---	0.2
	200	180	56.8	3.4	5.7	0.2	---	0.2
1a'	300	180	85.5	20.2	2.7	2.0	0.7	1.7
	300	155	60.9	21.4	3.9	2.1	0.2	2.3
	200	180	73.5	29.3	4.3	2.2	0.6	1.7
1a''	300	180	33.5	24.8	8.3	0.6	0.8	0.1
	300	155	33.9	17.9	10.2	0.6	0.4	0.3
	200	180	28.4	23.2	9.6	0.6	0.7	---

Fortsetzung von Tab. 5.

Promotor	Druck [bar]	Temperatur [°C]	Umsatz [%]	S^{a}_{EtOH} [%]	S_{MeOAc} [%]	S_{EtOAc} [%]	$S_{n\text{-}PrOH}$ [%]	S_{HOAc} [%]
1b'	300	180	74.9	32.3	6.9	4.2	2.5	2.4
	300	155	62.8	27.4	14.2	4.3	0.9	3.1
	200	180	60.6	32.9	8.9	2.7	1.5	1.3
1b''	300	180	71.6	26.0	6.4	2.5	1.6	0.8
	300	155	39.5	21.9	12.0	1.1	0.5	0.6
	200	180	33.4	29.3	7.4	0.7	0.7	---
1c'	300	180	71.8	35.2	5.2	3.0	2.8	1.1
	300	155	58.7	38.0	11.8	3.9	1.4	1.5
	200	180	48.2	35.1	5.0	1.1	1.4	0.1

Fortsetzung von Tab. 5.

Promotor	Druck [bar]	Temperatur [°C]	Umsatz [%]	S^a_{EtOH} [%]	S_{MeOAc} [%]	S_{EtOAc} [%]	$S_{n\text{-}PrOH}$ [%]	S_{HOAc} [%]
Ic''	300	180	56.9	16.9	7.6	1.0	0.7	0.4
	300	155	35.0	20.1	12.5	0.9	0.5	0.4
	200	180	22.8	14.2	9.6	0.3	0.4	---

[a] S = Selektivität = Ausbeute/Umsatz zu Produkt i

$$S_i = \frac{\text{Mole Methanol, umgesetzt zu Produkt i}}{\text{Mole Methanol, insgesamt umgesetzt}}$$

höhere Selektivitäten an Ethanol, wobei das Methylderivat 1c' den t-Bu-Vertretern 1b',b'' überlegen ist. Ausnahme stellt die schon erwähnte Verbindung 1c'' dar.

Die fast durchweg hohen Umsätze bei den Homologisierungsversuchen bestätigen, daß das Konzept elektronenreiche, mehrzähnige Liganden zu verwenden prinzipiell Vorteile bringt. Eine nicht unwesentliche Rolle spielt dabei das Verknüpfungssystem X. Liganden mit X = O^- liefern die günstigsten, solche mit X = NH die niedrigsten Umsätze. Aufgrund des ausgeprägten +M-Effektes der NH-Gruppe in den Liganden 1a''-c'' sollte man von diesen eigentlich höhere Umsätze erwarten. Dem steht jedoch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, die eine optimale Funktion der Liganden behindert, im Wege. Im Einklang mit dem unerwarteten komplexchemischen Verhalten fällt der Ligand 1c'' in diesem Zusammenhang vor allem bezüglich der Selektivität aus dem Rahmen. Die die Selektivität bestimmenden Substituenten R am Phosphor erweisen sich dann als vorteilhaft, wenn sie sterisch nicht besonders anspruchsvoll sind.

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeine Vorbemerkungen

1.1 Arbeitsmethodik

Die Darstellung von 2-Picolyllithium sowie fac-Tris(acetonitril)tricarbonylchrom, -molybdän bzw. -wolfram und deren Umsetzungen erfolgten unter strengstem Ausschluß von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit in einer sorgfältig gereinigten Argonatmosphäre. Als hochwirksamer Absorber für die Reinigung des Schutzgases diente eine Chrom(II)-Oberflächenverbindung auf Kieselgel[99]. Alle übrigen Reaktionen wurden unter N_2-Atmosphäre in getrockneten (Natrium, $LiAlH_4$, Molekularsieb), frisch destillierten N_2-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

1.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

2-Picolyllithium wurde durch Einwirkung von n-Butyllithium auf 2-Picolin in THF erhalten[100]. t-Butyldichlorphosphan bildet sich bei der Umsetzung von t-Butylmagnesiumchlorid mit Phosphortrichlorid in Diethylether[101]. Chrom-, Molybdän- und Wolframcarbonyl wurden nach bekannten Hochdrucksynthesen dargestellt und durch Sublimation gereinigt. Durch Basenreak-

tion von $M(CO)_6$ (M = Cr, Mo, W) mit KOH in Ethanol, anschließende Weiterreaktion der so erhaltenen Salze mit Acetonitril und deren Behandlung mit 1N Salzsäure in H_2O, werden die entsprechenden fac-Tris(acetonitril)tricarbonylmetall-Komplexe isoliert[86]. 2-Amino- bzw. 2-Hydroxypyridin wurden bei der Fa. EGA-Chemie, Dichlorphenylphosphan bei der Fa. FLUKA käuflich erworben. Methyldichlorphosphan war ein Geschenk der Fa. HOECHST AG.

1.3 Bemerkungen zu den Analysen

Zur Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff diente ein vollautomatisches Mikroelementaranalysengerät, Modell 1104, der Fa. CARLO ERBA. Zur Schwefelanalyse wurde nach SCHÖNIGER[102] aufgeschlossen und das Sulfat mit Bariumperchlorat gegen Thorin titriert[103]. Die Metallbestimmungen erfolgten durch Atomabsorptionsspektroskopie (Spektralphotometer der Fa. PERKIN ELMER, Modell 4000).

1.4 Bemerkungen zu den Messungen

IR-Spektren: Fourier-Infrarot-Spektrometer BRUKER IFS 113c, BECKMAN IR 12 und PERKIN ELMER 598 Infrared Spectrophotometer.- Massenspektren: VARIAN MAT 711 A.- ^{1}H-NMR-Spektren: BRUKER WP 80

und WH 90 (int. Standard TMS).- $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren: BRUKER WP 80 (Meßfrequenz 32.39 MHz; ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D_2O).- GC-Untersuchungen: Gerät der Fa. CARLO ERBA, Modell Fractovap 2400 T mit FID und Dünnfilm-Quarz-Kapillarsäule SP 1000, Länge 50 m. Integrator 3390 A der Fa. HEWLETT PACKARD.- Hochdruckreaktionen: Anlage der Fa. HAAGE, Autoklavenvolumen 1 l.- Kristallstruktur von 5a'': Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD-4 der Fa. ENRAF-NONIUS (Graphitmonochromator, monochromatische Mo-K_α-Strahlung).

2. Vorschriften zur Darstellung der Triorganylphosphane 1

2.1 Phenyl-bis(2-picolyl)phosphan (1a)

Zu einer auf -60 °C gekühlten Lösung von 4.0 g (40.0 mmol) 2-Picolyllithium in 25.3 ml n-Hexan, 25 ml THF und 70 ml Diethylether tropft man eine solche von 3.6 g (20.0 mmol) $PhPCl_2$ in 80 ml Diethylether. Nach Erwärmung auf 20 °C rührt man noch 1 h. Anschließend wird mit 60 ml H_2O hydrolysiert, die organische Phase von der wäßrigen getrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittelgemisch im Vakuum abgezogen, wobei ein orangegelbes Öl zurückbleibt. Nach der destillativen Abtrennung (Ölbad 70 °C, 10^{-2} Torr) flüchtiger Nebenprodukte durch Abscheidung an einem auf -50 °C gekühlten Finger er-

hält man eine orangegelbe Substanz, welche in 20 bis 25 ml heißem Isopropanol aufgenommen wird. Die Lösung wird auf -70 °C gekühlt und das ausgefallene, leicht gelbliche Produkt bei dieser Temperatur abfiltriert (P3). Ausbeute 600 mg (10 %). Schmp. 31-33 °C.- MS (70 eV): m/e = 292 (2 %, M^+); 200 (100, $PhPCH_2C_5H_4N^+$); 122 (16, $PhPCH_2^+$); 93 (12, $C_5H_4NCH_2$ + H); 78 (11, $C_5H_4N^+$); 77 (2, $C_6H_5^+$).- IR (KBr): 3100-3000 [ν(C-$H_{aromat.}$)]; 2980-2890 [ν(C-$H_{aliphat.}$)]; 1593 sst, 1573 m-st, 1476 st, 1439 cm^{-1}, sst [ν(C=C) + ν(C=N)].

$C_{18}H_{17}N_2P$ (292.32)

Ber. C 73.96 H 5.86 N 9.58

Gef. C 73.68 H 6.67 N 8.14

2.2 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Liganden $RP(XC_5H_4N)_2$ (1a'-c',b'',c'')

Zu einer auf -10 °C gekühlten Lösung aus 30.0 mmol 2-Hydroxypyridin und 30.0 mmol Et_3N bzw. 60.0 mmol 2-Aminopyridin in 150 ml THF tropft man eine solche aus 15.0 mmol Dichlorphenyl-, t-Butyldichlor- bzw. Dichlormethylphosphan in 100 ml THF. Anschließend entfernt man die Kühlung, rührt weitere 2 h, filtriert (P4) die Lösung von ausgefallenem Salz und zur weiteren Reinigung über eine kurze, mit ausgeheiztem Kieselgel gefüllte Säule. Nach Abziehen von THF im Vakuum erhält man

mit Ausnahme von 1b', welches als Öl anfällt, die farblosen, kristallinen Verbindungen 1a',c',b'',c''.

2.2.1 Phenyl-bis(pyridyl-2-oxy)phosphan (1a')

Einwaage 2.7 g (15.0 mmol) $PhPCl_2$, 2.9 g (30.0 mmol) C_5H_4NOH und 3.0 g (30.0 mmol) Et_3N. Ausbeute 3.1 g (70 %). Schmp. 72 °C (aus Diethylether).- MS (70 eV): m/e = 296 (2 %, M^+); 202 (10, $PhPOC_5H_4N^+$); 125 (3, PhPO + H); 95 (100, C_5H_4NO + H); 78 (12, $C_5H_4N^+$); 77 (3, $C_6H_5^+$).- IR (KBr): 3140-3030 [ν(C-$H_{aromat.}$)]; 1658 sst, 1613 st, 1546 m, 1477 s, 1443 m [ν(C=C) + ν(C=N)]; 1237 cm^{-1}, m [ν(P-O-$C_{aromat.}$)].

$C_{16}H_{13}N_2O_2P$ (296.27)

Ber.	C 64.86	H 4.42	N 9.45
Gef.	C 64.23	H 5.38	N 9.35

2.2.2 t-Butyl-bis(pyridyl-2-oxy)phosphan (1b')

Einwaage 2.4 g (15.0 mmol) $(H_3C)_3CPCl_2$, 2.9 g (30.0 mmol) C_5H_4NOH und 3.0 g (30.0 mmol) Et_3N. Ausbeute 1.9 g (45 %).- MS (70 eV): m/e = 276 (1 %, M^+); 219 [100, $P(OC_5H_4N)_2^+$]; 142 (19, $PO_2C_5H_4N$ + H); 125 (16, $POC_5H_4N^+$); 95 (25, C_5H_4NO + H); 78 (39, $C_5H_4N^+$); 57 [12, $(CH_3)_3C^+$].- IR (Film): 3062 s, 3020 s

[ν(C-$H_{aromat.}$)]; 2972 s, 2950 s, 2908 s, 2870 s [ν(C-$H_{aliphat.}$)]; 1614 s, 1594 sst, 1578 sch, 1575 st, 1472 sst, 1436 sst, 1430 sst [ν(C=C) + ν(C=N)]; 1397 s, 1392 s, 1364 m [δ(C-$H_{aliphat.}$)]; 1243 cm^{-1}, m [ν(P-O-$C_{aromat.}$)].

$C_{14}H_{17}N_2O_2P$ (276.28)

Ber. C 60.86 H 6.20 N 10.14

Gef. C 60.74 H 6.08 N 10.27

2.2.3 Methyl-bis(pyridyl-2-oxy)phosphan (1c')

Einwaage 1.8 g (15.0 mmol) CH_3PCl_2, 2.9 g (30.0 mmol) C_5H_4NOH und 3.0 g (30.0 mmol) Et_3N. Ausbeute 1.6 g (45 %). Schmp. 84 °C.- MS (70 eV): m/e = 234 (18 %, M^+); 219 [100, $P(OC_5H_4N)_2^+$]; 140 (49, $PO_2C_5H_4N$ - H); 125 (1, $POC_5H_4N^+$); 95 (57, C_5H_4NO + H); 78 (79, $C_5H_4N^+$).- IR (KBr): 3120 s-m, 3076 s-m [ν(C-$H_{aromat.}$)]; 2988 s, 2951 ss [ν(C-$H_{aliphat.}$)]; 1686 m, 1656 sst, 1645 sch, 1613 st, 1583 sst, 1545 m [ν(C=C) + ν(C=N)]; 1250 cm^{-1}, m [ν(P-O-$C_{aromat.}$)].

$C_{11}H_{11}N_2O_2P$ (234.19)

Ber. C 56.42 H 4.74 N 11.96

Gef. C 56.13 H 4.64 N 11.74

2.2.4 t-Butyl-bis(pyridyl-2-amino)phosphan (1b'')

Einwaage 2.4 g (15.0 mmol) $(H_3C)_3CPCl_2$ und 5.6 g (60.0 mmol) $C_5H_4NNH_2$. Ausbeute 2.3 g (56 %). Schmp. 123 °C.- MS (70 eV): m/e = 274 (6 %, M^+); 217 [100, $P(NHC_5H_4N)_2^+$]; 141 [7, $P(NH)_2C_5H_4N$ + 2 H]; 123 (94, $PNHC_5H_4N$ - H); 94 (27, C_5H_4NNH + H); 78 (38, $C_5H_4N^+$); 57 [8, $(CH_3)_3C^+$].- IR (KBr): 3273 m-st [ν(N-H)]; 3080 s, 3061 s, 3051 s, 3014 s [$\nu(C\text{-}H_{aromat.})$ + ν(N-H)]; 2964 sch, 2956 m, 2926 sch, 2900 sch, 2863 s [$\nu(C\text{-}H_{aliphat.})$ + ν(N-H)]; 1600 sst, 1470 sst, 1442 sst [ν(C=C) + ν(C=N)]; 1570 st [δ(N-H)]; 1397 m, 1389 m-st, 1371 cm^{-1}, s [$\delta(C\text{-}H_{aliphat.})$].

$C_{14}H_{19}N_4P$ (274.31)

Ber.	C 61.30	H 6.98	N 20.43
Gef.	C 61.52	H 7.17	N 20.74

2.2.5 Methyl-bis(pyridyl-2-amino)phosphan (1c'')

Einwaage 1.8 g (15.0 mmol) CH_3PCl_2 und 5.6 g (60.0 mmol) $C_5H_4NNH_2$. Ausbeute 1.0 g (30 %). Schmp. 40 °C.- MS (70 eV): m/e = 232 (5 %, M^+); 217 [11, $P(NHC_5H_4N)_2^+$]; 141 [5, $P(NH)_2C_5H_4N$ + 2 H]; 123 (16, $PNHC_5H_4N$ - H); 94 (100, C_5H_4NNH + H); 78 (8, $C_5H_4N^+$).- IR (KBr): 3446-3184 [ν(N-H)]; 3088-3023 [$\nu(C\text{-}H_{aromat.})$ + ν(N-H)]; 2988-2858 [$\nu(C\text{-}H_{aliphat.})$ +

ν(N-H)]; 1630 st, 1604 sst, 1492 sst, 1475 st, 1446 st [ν(C=C) + ν(C=N)]; 1567 cm^{-1}, m [δ(N-H)].

$C_{11}H_{13}N_4P$ (232.23)

Ber. C 56.89 H 5.64 N 24.13

Gef. C 56.73 H 5.76 N 23.92

2.3 Phenyl-bis(pyridyl-2-amino)phosphan (la'')

Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 7.5 g (80.0 mmol) 2-Aminopyridin in 100 ml THF werden 3.6 g (20.0 mmol) $PhPCl_2$ in 50 ml THF getropft. Anschließend unterbricht man die Kühlung und rührt noch weitere 2 h. Das ausgefallene Salz wird abfiltriert (P4) und THF im Vakuum abgezogen. Behandlung des so erhaltenen Rückstandes mit 20-30 ml Wasser und 5-10 ml kaltem Methanol liefert la'' analysenrein. Ausbeute 3.5 g (60 %). Schmp. 159 °C (Zers.).- MS (70 eV): m/e = 294 (9 %, M^+); 201 (18, $PhPNHC_5H_4N^+$); 123 (38, $PhPNH^+$); 94 (100, C_5H_4NNH + H); 78 (15, $C_5H_4N^+$).- IR (KBr): 3347 m [ν(N-H)]; 3115-3005 [ν(C-$H_{aromat.}$) + ν(N-H)]; 2960-2800 [ν(N-H)]; 1591 sst, 1475 sst, 1460 sst, 1440 st [ν(C=C) + ν(C=N)]; 1567 cm^{-1}, m-st [δ(N-H)].

$C_{16}H_{15}N_4P$ (294.30)

Ber. C 65.30 H 5.14 N 19.04

Gef. C 65.30 H 5.26 N 18.86

3. 1,3-Di-t-butyl-2,4-dipyridyl-1,3-diphosphacyclobutan

Zu einer auf -60 °C gekühlten Lösung von 4.0 g (40.0 mmol) 2-Picolyllithium in 25.3 ml n-Hexan, 25 ml THF und 70 ml Diethylether tropft man eine solche von 3.2 g (20.0 mmol) t-$BuPCl_2$ in 80 ml Diethylether. Nach Erwärmung auf 20 °C rührt man noch 1 h. Anschließend wird mit 60 ml H_2O hydrolysiert, die organische Phase von der wäßrigen getrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, wobei ein rotes Öl zurückbleibt. Zur Reinigung löst man es in 400 ml Diethylether, filtriert über eine Kieselgelsäule und zieht das Solvens im Vakuum ab. Der wiederum ölige, farblich jedoch hellere Rückstand wird mit 10 ml Diethylether versetzt. Aus der Lösung kristallisiert bei 0 °C 1,3-Di-t-butyl-2,4-dipyridyl-1,3-diphosphacyclobutan in Form farbloser, in polaren organischen Mitteln löslicher, sauerstoffempfindlicher Kristalle. Ausbeute 390 mg (11 %). Schmp. 123 °C.- MS (70 eV): m/e = 358 (5 %, M^+); 301 (100, M - t-Bu); 245 (47, M - 2 t-Bu + H); 181 (8, t-BuPCHC$_5$H$_4$N + 2 H); 122 (31, PCHC$_5$H$_4$N$^+$); 93 (16, C$_5$H$_4$NCH + 2 H); 78 (14, C$_5$H$_4$N$^+$).- IR (KBr): 3078 s, 3046 s, 3003 s-m [ν(C-H$_{aromat.}$)]; 2950 m, 2938 m, 2893 m, 2859 m [ν(C-H$_{aliphat.}$)]; 1588 sst, 1564 st, 1467 sst, 1433 sst [ν(C=C) + ν(C=N)]; 1393 m, 1364 cm^{-1}, st [δ(C-H$_{aliphat.}$)].- ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.08 [pseudo t, PC(CH$_3$)$_3$][104,105]; 3.59 (t, $^2J_{PH}$ = 3.81 Hz; PCHC$_5$H$_4$N)[69]; 6.95-8.47 (m, PCHC$_5$H$_4$N).- ^{31}P{^{1}H}-NMR ($CHCl_3$): δ = 32.8 (s)[69].

$C_{20}H_{28}N_2P_2$ (358.41)

Ber. C 67.02 H 7.87 N 7.82

Gef. C 67.22 H 8.02 N 7.87

4. Phenyl-bis(pyridyl-2-amino)phosphansulfid (2a'')

Eine Lösung aus 1.3 g (4.4 mmol) $PhP(NHC_5H_4N)_2$ (1a'') und 1.13 g (35.2 mmol) Schwefel in 150 ml Benzol wird 5 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend läßt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen, zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab und versetzt den Rückstand mit ca. 200 ml CCl_4, worin sich der überschüssige Schwefel löst, das Phosphansulfid jedoch unlöslich zurückbleibt. Nach dem Abfiltrieren (P3) wird das oxidierte Produkt in 100 ml heißem CH_3CN gelöst. Beim langsamen Abkühlen auf -25 °C fällt 2a'' in Form farbloser Kristalle an. Ausbeute 650 mg (45 %). Schmp. 147 °C.- MS (70 eV): m/e = 326 (5 %, M^+); 293 [3, $PhP(NHC_5H_4N)_2$ - H]; 233 [20, $PhP(S)NHC_5H_4N^+$]; 201 (1, $PhPNHC_5H_4N^+$); 170 [23, $PhP(S)(NH)_2^+$]; 123 (11, $PhPNH^+$); 94 (100, C_5H_4NNH + H); 78 (11, $C_5H_4N^+$).- IR (KBr): 3100-3020 [ν(C-$H_{aromat.}$) + ν(N-H)]; 2970-2815 [ν(N-H)]; 1602 st, 1495 st-sst, 1444 st, 1421 st [ν(C=C) + ν(C=N)]; 1584 m-st [δ(N-H)]; 645 cm^{-1}, m-st [ν(P=S)].- ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6.76-8.23 [m, PC_6H_5 bzw. $P(NHC_5H_4N)_2$][67].- $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 52.4 (s)[71].

$C_{16}H_{15}N_4PS$ (326.36)

Ber. C 58.88 H 4.63 N 17.17 S 9.82

Gef. C 58.62 H 4.92 N 17.06 S 10.57

5. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Metall-Komplexe $(OC)_3M[RP(XC_5H_4N)_2]$ (3a,a',a'',4a,a'-c',a'',5a,a',a''-c'')

Eine Lösung aus $(CH_3CN)_3M(CO)_3$ [M = Cr (3a,a',a''), Mo (4a,a'-c',a'') bzw. W (5a,a',a''-c'')] und der äquivalenten Menge $RP(XC_5H_4N)_2$ (1a,a'-c',a''-c'') in 150 ml THF wird 15 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird die Reaktionslösung filtriert (P4) und das Solvens im Vakuum abgezogen. Die Reinigung des Rückstandes erfolgt durch Auswaschen mit Aceton (3-5a) oder THF (3a',a'',4a'-c',a'',5a',a''-c'') und Umkristallisieren aus Benzol/THF (10:3) (3-5a), Acetonitril (4b',c'), THF (3-5a',a'',5b'') bzw. Toluol (5c'').

5.1 Tricarbonyl[phenyl-bis(2-picolyl)phosphan]chrom (3a)

Einwaage 2.7 g (9.2 mmol) 1a und 2.4 g (9.2 mmol) $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$. Ausbeute 1.2 g (30 %). Schmp. 254 °C (Zers.).- MS (70 eV): m/e = 428 (1 %, M^+); 344 (5, M - 3 CO); 292 [1, $PhP(CH_2C_5H_4N)_2^+$]; 200 (53, $PhPCH_2C_5H_4N^+$); 122 (9, $PhPCH_2^+$);

108 (9, PPh^+); 93 (100, $C_5H_4NCH_2$ + H); 78 (43, $C_5H_4N^+$); 77 (8, $C_6H_5^+$).

$C_{21}H_{17}CrN_2O_3P$ (428.35)

Ber. C 58.88 H 4.00 Cr 12.14 N 6.54

Gef. C 58.67 H 3.95 Cr 12.38 N 6.72

5.2 Tricarbonyl[phenyl-bis(pyridyl-2-oxy)phosphan]chrom (3a')

Einwaage 1.7 g (5.7 mmol) 1a' und 1.5 g (5.7 mmol) $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$. Ausbeute 1.1 g (45 %). Schmp. 170 °C (Zers.).- MS (70 eV): m/e = 432 (16 %, M^+); 404 (2, M - CO); 376 (3, M - 2 CO); 348 (100, M - 3 CO); 324 (27, M - PPh); 240 (23, M - 3 CO - PPh); 224 (47, M - 3 CO - PhPO); 146 (65, $OC_5H_4NCr^+$); 108 (47, PPh^+); 95 (61, C_5H_4NO + H); 78 (29, $C_5H_4N^+$); 77 (26, $C_6H_5^+$).

$C_{19}H_{13}CrN_2O_5P$ (432.29)

Ber. C 52.79 H 3.03 Cr 12.03 N 6.48

Gef. C 53.17 H 3.26 Cr 12.07 N 6.51

5.3 Tricarbonyl[phenyl-bis(pyridyl-2-amino)phosphan]chrom (3a'')

Einwaage 900 mg (3.1 mmol) 1a'' und 800 mg (3.1 mmol) $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$. Ausbeute 500 mg (28 %). Schmp. 277 °C (Zers.).- MS (70 eV): m/e = 430 (2 %, M^+); 346 (15, M - 3 CO); 252 (6, $PhPNHC_5H_4NCr$ - H); 145 (5, $NHC_5H_4NCr^+$); 108 (14, PPh^+); 94 (100, C_5H_4NNH + H); 78 (6, $C_5H_4N^+$).- ^{1}H-NMR (CD_3CN): δ = 3.77-3.53 (m, THF).

$C_{19}H_{15}CrN_4O_3P \cdot 2\ C_4H_8O$ (574.52)

Ber.	C 56.44	H 5.43	Cr 9.05	N 9.75
Gef.	C 56.73	H 5.54	Cr 8.21	N 9.82

5.4 Tricarbonyl[phenyl-bis(2-picolyl)phosphan]molybdän (4a)

Einwaage 1.9 g (6.8 mmol) 1a und 2.1 g (6.8 mmol) $(CH_3CN)_3Mo(CO)_3$. Ausbeute 870 mg (27 %). Schmp. 280 °C.- MS (70 eV): m/e = 474 (M^+, bez. auf ^{98}Mo).

$C_{21}H_{17}MoN_2O_3P$ (472.29)

Ber.	C 53.40	H 3.63	Mo 20.31	N 5.93
Gef.	C 53.64	H 3.46	Mo 20.66	N 5.66

5.5 Tricarbonyl[phenyl-bis(pyridyl-2-oxy)phosphan]molybdän (4a')

Einwaage 1.2 g (4.1 mmol) 1a' und 1.2 g (4.1 mmol) $(CH_3CN)_3Mo(CO)_3$. Ausbeute 1.2 g (60 %). Schmp. 175 °C (Zers.).- MS (70 eV): m/e = 478 (20 %, M^+, bez. auf ^{98}Mo); 450 (13, M - CO); 422 (3, M - 2 CO); 394 (100, M - 3 CO); 296 [73, $PhP(OC_5H_4N)_2^+$]; 108 (5, PPh^+); 95 (82, C_5H_4NO + H); 78 (49, $C_5H_4N^+$); 77 (8, $C_6H_5^+$).- ^{1}H-NMR (CD_3CN): δ = 3.70-3.56 (m, THF).

$C_{19}H_{13}MoN_2O_5P \cdot 0.5\ C_4H_8O$ (512.29)

Ber. C 49.24 H 3.34 Mo 18.73 N 5.47

Gef. C 49.98 H 3.74 Mo 18.00 N 5.20

5.6 Tricarbonyl[t-butyl-bis(pyridyl-2-oxy)phosphan]molybdän (4b')

Einwaage 1.1 g (4.0 mmol) 1b' und 1.2 g (4.0 mmol) $(CH_3CN)_3Mo(CO)_3$. Ausbeute 1.1 g (62 %). Schmp. 140 °C (Zers.).- MS (70 eV): m/e = 458 (22 %, M^+, bez. auf ^{98}Mo); 430 (15, M - CO); 402 (7, M - 2 CO); 374 (25, M - 3 CO); 318 [100, M - 3 CO - $(CH_3)_3C$ + H]; 95 (12, C_5H_4NO + H); 78 (7, $C_5H_4N^+$).

$C_{17}H_{17}MoN_2O_5P$ (456.25)

Ber. C 44.75 H 3.76 Mo 21.03 N 6.14

Gef. C 44.97 H 3.88 Mo 20.99 N 6.07

5.7 Tricarbonyl[methyl-bis(pyridyl-2-oxy)phosphan]molybdän (4c')

Einwaage 540 mg (2.3 mmol) 1c' und 700 mg (2.3 mmol) $(CH_3CN)_3Mo(CO)_3$. Ausbeute 550 mg (58 %). Schmp. 159 °C (Zers.).- MS (70 eV): m/e = 416 (35 %, M^+, bez. auf ^{98}Mo); 388 (21, M - CO); 360 (16, M - 2 CO); 332 (100, M - 3 CO); 95 (60, $C_5H_4NO + H$); 78 (33, $C_5H_4N^+$).

$C_{14}H_{11}MoN_2O_5P$ (414.17)

Ber. C 40.60 H 2.68 Mo 23.16 N 6.76

Gef. C 40.85 H 2.76 Mo 23.01 N 6.93

5.8 Tricarbonyl[phenyl-bis(pyridyl-2-amino)phosphan]molybdän (4a'')

Einwaage 1.2 g (4.1 mmol) 1a'' und 1.2 g (4.1 mmol) $(CH_3CN)_3Mo(CO)_3$. Ausbeute 1.3 g (51 %). Schmp. 270 °C (Zers.).- MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 476 (M^+, bez. auf ^{98}Mo).- ^1H-NMR (CD_3CN): δ = 3.73-3.56 (m, THF).

$C_{19}H_{15}MoN_4O_3P \cdot 2\ C_4H_8O$ (618.48)

Ber. C 52.43 H 5.05 Mo 15.51 N 9.06

Gef. C 52.38 H 5.57 Mo 14.96 N 9.06

5.9 Tricarbonyl[phenyl-bis(2-picolyl)phosphan]wolfram (5a)

Einwaage 1.0 g (3.3 mmol) 1a und 1.3 g (3.3 mmol) $(CH_3CN)_3W(CO)_3$. Ausbeute 450 mg (25 %). Schmp. 318 °C (Zers.).- MS (70 eV): m/e = 560 (M^+, bez. auf ^{184}W).

$C_{21}H_{17}N_2O_3PW$ (560.19)

Ber. C 45.03 H 3.06 N 5.00 W 32.82

Gef. C 44.71 H 2.89 N 4.65 W 32.78

5.10 Tricarbonyl[phenyl-bis(pyridyl-2-oxy)phosphan]wolfram (5a')

Einwaage 900 mg (3.3 mmol) 1a' und 1.3 g (3.3 mmol) $(CH_3CN)_3W(CO)_3$. Ausbeute 400 mg (20 %). Schmp. 163 °C (Zers.).- MS (70 eV): m/e = 564 (23 %, M^+, bez. auf ^{184}W); 480 (64, M - 3 CO); 402 (17, M - 3 CO - C_5H_4N); 385 (58, M - 3 CO - C_5H_4NO - H); 202 (5, $PhPOC_5H_4N^+$); 108 (5, PPh^+); 95 (20, C_5H_4NO + H); 78 (100, $C_5H_4N^+$); 77 (2, $C_6H_5^+$).- ^{1}H-NMR

(CD_3CN): δ = 3.72-3.56 (m, THF).

$C_{19}H_{13}N_2O_5PW \cdot 0.5\ C_4H_8O$ (600.20)

Ber. C 42.02 H 2.85 N 4.66 W 30.63

Gef. C 41.81 H 2.63 N 4.51 W 30.42

5.11 Tricarbonyl[phenyl-bis(pyridyl-2-amino)phosphan]wolfram (5a'')

Einwaage 800 mg (2.8 mmol) 1a'' und 1.1 g (2.8 mmol) $(CH_3CN)_3W(CO)_3$. Ausbeute 400 mg (20 %). Schmp. 265 °C (Zers.).- MS (70 eV): m/e = 562 (M^+, bez. auf ^{184}W).- ^1H-NMR (CD_3CN): δ = 3.66-3.56 (m, THF).

$C_{19}H_{15}N_4O_3PW \cdot 2\ C_4H_8O$ (706.39)

Ber. C 45.91 H 4.42 N 7.93 W 26.03

Gef. C 46.06 H 4.63 N 8.02 W 26.01

5.12 Tricarbonyl[t-butyl-bis(pyridyl-2-amino)phosphan]wolfram (5b'')

Einwaage 880 mg (3.2 mmol) 1b'' und 1.2 g (3.2 mmol) $(CH_3CN)_3W(CO)_3$. Ausbeute 900 mg (41 %). Schmp. 175 °C (Zers.).- MS (70 eV): m/e = 542 (3 %, M^+, bez. auf ^{184}W);

458 (5, M - 3 CO); 400 [9, M - 3 CO - $(CH_3)_3C$ - H]; 217 [3, $P(NHC_5H_4N)_2^+$]; 123 (4, $PNHC_5H_4N$ - H); 94 (100, C_5H_4NNH + H); 78 (4, $C_5H_4N^+$); 57 [7, $(CH_3)_3C^+$].- ^{1}H-NMR (CD_3CN): δ = 3.78-3.57 (m, THF).

$C_{17}H_{19}N_4O_3PW \cdot 2\ C_4H_8O$ (686.40)

Ber. C 43.75 H 5.14 N 8.16 W 26.78

Gef. C 42.87 H 4.88 N 8.66 W 26.53

5.13 Tetracarbonyl[methyl-bis(pyridyl-2-amino)phosphan-P,N]-wolfram (5c'')

Einwaage 560 mg (2.4 mmol) 1c'' und 930 mg (2.4 mmol) $(CH_3CN)_3W(CO)_3$. Ausbeute 150 mg (10 %). Schmp. 73 °C (Zers.).- MS (Felddesorption; 8 kV): m/e = 418 (M^+ - 4 CO + 2 H, bez. auf ^{184}W).- ^{1}H-NMR (CD_3CN): δ = 7.20 bzw. 2.32 (s, Toluol).

$C_{15}H_{13}N_4O_4PW \cdot C_7H_8$ (620.26)

Ber. C 42.60 H 3.41 N 9.03 W 29.64

Gef. C 41.90 H 3.08 N 10.59 W 29.75

6. Kristallstruktur von $(OC)_3W[PhP(NHC_5H_4N)_2]$ (5a'')

Einkristalle von 5a'' erhält man aus THF, von denen einer

mit den Abmessungen 0.2 x 0.2 x 0.4 mm^3 für die röntgenographischen Untersuchungen diente. Mit einem automatischen Einkristalldiffraktometer wurden die Gitterkonstanten bestimmt und anhand von 25 genau zentrierten Reflexen hoher Beugungswinkel mit einer Ausgleichsrechnung verfeinert (vgl. Tab. 6). Aus den gefundenen Auslöschungen ergab sich die monokline Raumgruppe $P2_1/\underline{n}$. Zur Registrierung der Intensitäten wurde der Kristall von 5a'' im Beugungswinkelbereich

Tab. 6. Kristalldaten von 5a''

Molekülformel	$C_{19}H_{15}N_4O_3PW \cdot 2\ C_4H_8O$
Molmasse	706.39
Kristallklasse	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/\underline{n}$
Gitterkonstanten	$\underline{a}$ = 872.3 (1) pm
	$\underline{b}$ = 1705.6 (1) pm
	$\underline{c}$ = 1908.9 (1) pm
	$\underline{\beta}$ = 104.38 (2) ^{o}
	$\underline{Z}$ = 4
	$\underline{V}$ = 2751.1 $\cdot$ 10^6 pm^3
	$\underline{d}_{ber.}$ = 1.706 g/cm^3

von θ = 3-32 ^{o} mit ω/θ-Scan bei 170 K vermessen. Nach der Mittelung über die äquivalenten Teile des reziproken Gitters ergaben sich schließlich 2398 Reflexe mit einer Intensität $I \geq 3\sigma(I)$. Die Lösung der Struktur erfolgte durch Auswertung der Harker-Symmetrien einer Patterson-Synthese. Anschließende Differenz-Fourier-Synthesen zeigten die Lage der N- und C-Atome. Eine Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren führte auf einen R-Wert von 0.072. Unter Berücksichtigung anisotroper Temperaturparameter für die W- und P-Atome verbesserte sich der Gütefaktor auf 0.042. Eine erneute Verfeinerung mit der Einführung anisotroper Temperaturparameter für alle Atome lieferte einen R-Wert von 0.041. In diesem Stadium der Strukturbestimmung konnten die H-Atome nicht eindeutig lokalisiert werden. Die Positionen wurden daher berechnet und in die Strukturfaktorrechnung einbezogen, wobei der endgültige R-Wert dann zu 0.039 konvergierte.*

---

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50326, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

7. Homologisierungsversuche von Methanol mit den Liganden 1

Der Methanolumsatz wurde aus der gaschromatographisch bestimmten Menge an nicht umgesetztem Methanol, die Selektivität aus der Menge an verbrauchtem Methanol unter Berücksichtigung der Anzahl von Methylgruppen in den einzelnen Molekülen berechnet.

7.1 Allgemeine Vorschrift für die Umsetzungen mit 1

Mischungen aus 50 g (1561 mmol) Methanol, 1.94 g (7.80 mmol) $Co(O_2CCH_3)_2 \cdot 4\ H_2O$, 0.21 g (0.78 mmol) $RuCl_3 \cdot 3\ H_2O$, 0.99 g (7.80 mmol) I_2 und der jeweils 7.80 mmol entsprechenden Menge 1 werden im Autoklaven 2.5 h bei 180, 155 bzw. 180 °C einem CO/H_2-Anfangsdruck (1:1) von 300 bzw. 200 bar ausgesetzt (vgl. Tab. 7). Nach dem Abkühlen erfolgt Überkondensieren der flüchtigen Produkte in ein Auffanggefäß und ihre gaschromatographische Untersuchung.

7.2 Gaschromatographische Untersuchungen

Der Gaschromatograph wurde temperaturprogrammiert betrieben: Isotherm 70 °C/9 min, 150 °C/9 min, Aufheizrate 40 °C/min; Injektortemperatur 190 °C. Als Trägergas diente H_2 mit einer

Tab. 7. Ligandenmenge, Reaktionsbedingungen und Ausbeute der identifizierten Produkte in Gewichtsprozent

Ligand	Ligand-menge [g]	MeOH [%]	EtOH [%]	MeOAc [%]	EtOAc [%]	n-PrOH [%]	HOAc [%]	Beding-ungen
1a	2.3	35.0	5.0	10.6	0.8	0.1	0.7	a
1a	2.3	58.9	1.4	5.6	0.1	---	0.1	b
1a	2.3	53.3	3.5	9.2	0.3	---	0.3	c
1a'	2.3	12.4	21.5	4.6	4.1	1.0	2.4	a
1a'	2.3	32.3	15.5	10.4	2.9	0.2	2.2	b
1a'	2.3	23.0	26.9	6.4	3.8	0.7	2.1	c
1b'	2.2	19.8	27.4	9.5	6.8	2.7	2.7	a
1b'	2.2	28.6	19.0	15.9	5.7	0.8	2.8	b
1b'	2.2	33.1	24.0	10.4	3.8	1.5	1.2	c
1c'	1.8	22.9	29.5	7.0	4.8	3.1	1.5	a
1c'	1.8	31.7	24.6	12.3	4.8	1.2	1.2	b
1c'	1.8	48.0	22.6	5.1	1.3	1.2	0.2	c

Fortsetzung von Tab. 7.

Ligand	Ligand-menge [g]	MeOH [%]	EtOH [%]	MeOAc [%]	EtOAc [%]	n-PrOH [%]	HOAc [%]	Beding-ungen
la''	2.3	65.4	11.7	6.3	0.6	0.5	0.1	a
la''	2.3	63.8	8.4	7.7	0.5	0.2	0.2	b
la''	2.3	71.8	9.5	6.4	0.5	0.4	---	c
lb''	2.1	23.4	22.1	8.7	4.1	1.8	0.9	a
lb''	2.1	54.5	11.2	9.9	1.1	0.3	0.4	b
lb''	2.1	64.4	13.6	5.5	0.6	0.4	---	c
lc''	1.8	47.0	15.1	10.9	1.6	0.8	0.4	a
lc''	1.8	61.0	9.9	9.5	0.8	0.3	0.3	b
lc''	1.8	79.8	4.8	5.2	0.2	0.2	---	c

[a]300 bar, 180 °C; [b]300 bar, 155 °C; [c]200 bar, 180 °C.

Strömungsgeschwindigkeit von 2 ml/min und einem Splitverhältnis von 1:80. Die Identifizierung der einzelnen Komponenten erfolgte an Hand der Retentionszeiten, welche vorher mit Hilfe von authentischen Proben ermittelt wurden. Zur quantitativen Bestimmung diente i-Butanol als interner Standard (vgl. Abbn. 10-12).

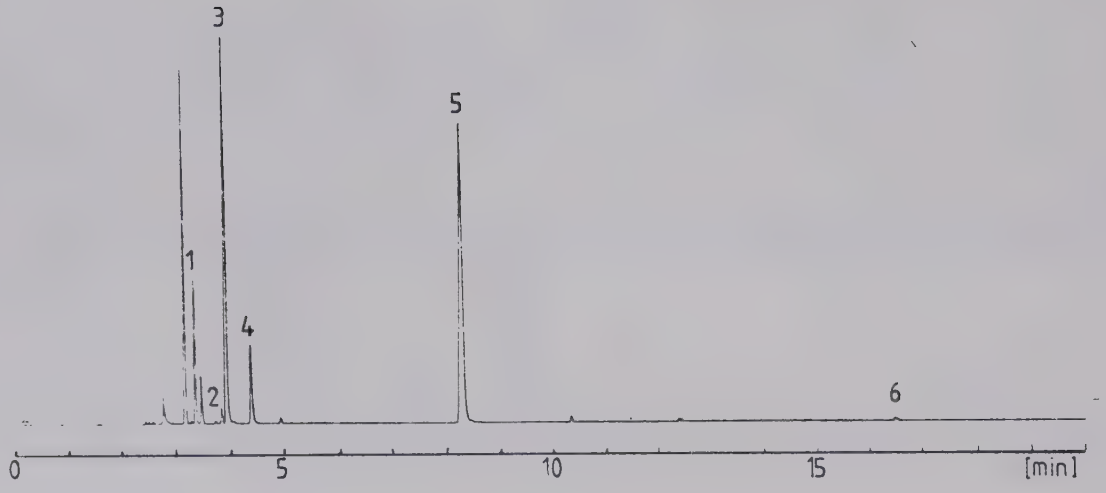


Abb. 10. Zusammensetzung des Destillats bei Verwendung von $Co(OAc)_2 \cdot 4\ H_2O$, I_2, $RuCl_3 \cdot 3\ H_2O$, $PhP(CH_2C_5H_4N)_2$ als Katalysatorsystem

Identifizierte Komponenten: 1 MeOAc, 2 EtOAc, 3 MeOH, 4 EtOH, 5 i-BuOH, 6 HOAc

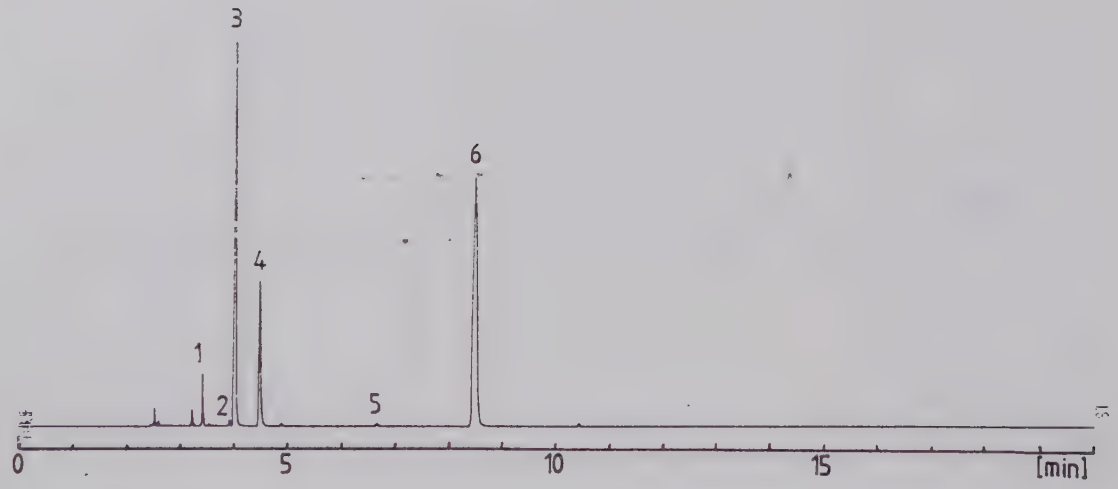


Abb. 11. Zusammensetzung des Destillats bei Verwendung von $Co(OAc)_2 \cdot 4\ H_2O$, I_2, $RuCl_3 \cdot 3\ H_2O$, $t\text{-BuP}(NHC_5H_4N)_2$ als Katalysatorsystem
Identifizierte Komponenten: 1 MeOAc, 2 EtOAc, 3 MeOH,
4 EtOH, 5 N-PrOH, 6 i-BuOH

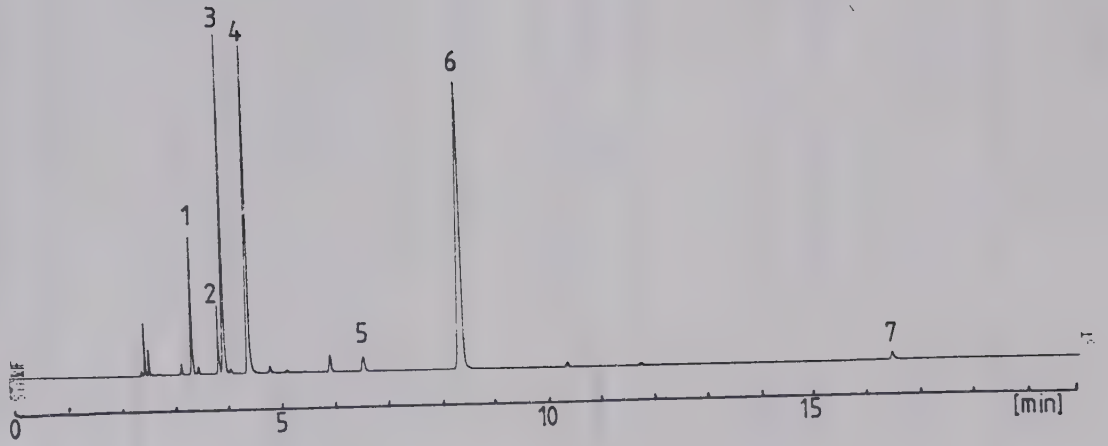


Abb. 12. Zusammensetzung des Destillats bei Verwendung von $Co(OAc)_2 \cdot 4\ H_2O$, I_2, $RuCl_3 \cdot 3\ H_2O$, $CH_3P(OC_5H_4N)_2$ als Katalysatorsystem

Identifizierte Komponenten: 1 MeOAc, 2 EtOAc, 3 MeOH, 4 EtOH, 5 n-PrOH, 6 i-BuOH, 7 HOAc

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1) J. SCHMIDT, Das Kohlenmonoxid, 2. Aufl., Akademische Verlagsanstalt Geest und Portig KG, Leipzig 1950.

2) W. FUCHS, Notwendige Schritte Deutscher Technik, Heft 3 (1953).

3) M. BAERNS, in C_1-Chemie, Expertengespräch und Statusseminar, veranstaltet von der Projektleitung Rohstoffforschung, KFA Jülich GmbH., im Auftrag des BMFT, S. 183, 1982.

4) C. K. ROFER-DE POORTER, Chem. Rev. 81, 447 (1981).

5) UNION CARBIDE COMPANY (Erf. R. L. PRUETT und W. E. WALKER), U. S. P. 3 833 634 (21.12.1971) [Chem. Abstr. 79, 78088k (1973)].

6) J. KEISTER und R. GENTILE, J. Organomet. Chem. 222, 143 (1981).

7) J. B. EHRLER und B. JURAN, Hydrocarbon Process. 1982, 109.

8) M. E. FAKLEY und R. A. HEAD, Appl. Catal. 5, 3 (1983).

9) L. L. HIRST in Chemistry of Coal Utilisation, Bd. 2, S. 1846, J. Wiley and Sons, New York 1945.

10) E. W. WHITE, Chem. Ind. 54, 218 (1949).

11) J. FALBE, Chemierohstoffe aus Kohle, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977.

12) H. BAHRMANN und B. CORNILS, Chemiker-Ztg. 104, 39 (1980).

13) I. WENDER, M. ORCHIN und R. LEVINE, J. Am. Chem. Soc. 71, 4160 (1949).

14) I. WENDER, M. ORCHIN und H. GREENFIELD, J. Am. Chem. Soc. 73, 2656 (1951).

15) I. WENDER, M. ORCHIN und R. A. FRIEDEL, Science 113, 206 (1951).

16) D. W. SLOCUM in Catalysis in Organic Synthesis (W. H. Jones), S. 245, Academic Press, New York 1980.

17) B. CORNILS in Chemierohstoffe aus Kohle (J. Falbe), S. 329, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977.

18) F. PIACENTI und M. BIANCHI in Organic Synthesis via Metal Carbonyls (I. Wender und P. Pino), Bd. 2, S. 1, Wiley Interscience, New York 1977.

19) I. WENDER, Catal. Rev. 14, 97 (1976).

20) H. BAHRMANN und B. CORNILS in New Synthesis with Carbon Monoxide (J. Falbe), S. 226, Springer Verlag, Berlin 1980.

21) M. KURAISHI, S. ASANO und A. TAKAHASHI, U. S. P. 3 356 734 (5.12.1967) [Chem. Abstr. 68, 49066u (1968)].

22) Commercial Solvents Corp. (Erf. M. KURAISHI, S. ASANO und Y. SHINOZAKI), U. S. P. 3 387 043 (4.6.1968) [Chem. Abstr. 69, 86349e (1968)].

23) Commercial Solvents Corp. (Erf. A. D. RILEY und W. O. BELL), B. P. 625 939 (29.3.1963) [Chem. Abstr. 59, 9793d (1963)].

24) Ajinomoto Co., Inc. (Erf. Y. TOSHIHIDE, K. KAWAGAWA und W. HACHIRO), D. B. P. 2 427 954 (9.1.1975) [Chem. Abstr. 82, 124761m (1975)].

25) Union Carbide Corporation (Erf. W. E. WALKER), U. S. P. 4 277 634 (7.7.1981) [Chem. Abstr. 95, 97043p (1981)].

26) R. A. SHELDON, Catalysis by Metal Complexes, Chemicals from Synthesis Gas, S. 149, D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, Boston, Lancaster 1983.

27) A. DELUZARCHE, G. JENNER, A. KIENNEMANN und F. A. SAMRA, Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie 32, 346 (1979).

28) H. DUMAS, J. LEVISALLES und H. RUDLER, J. Organomet. Chem. 177, 239 (1979).

29) B. FELL und M. BEUTLER, Dissertation, RWTH Aachen 1971.

30) M. J. CHEN und H. M. FEDER, "Eighth Conference on Catalysis in Organic Synthesis", New Orleans, USA, 2.-4. Juni 1980.

31) G. BRACA, G. SBRANA, G. VALENTINI, G. ANDRICH und G. GREGORIO in Fundamental Research in Homogeneous Catalysis (M. Tsutsui), Bd. 3, S. 221, Plenum Press, New York 1979.

32) I. WENDER at CHEMRAWN, Proc. 1st World Conference, Ontario, Kanada 10.-13. Juli 1978 Pergamon Press.

33) G. BRACA, L. PALADINI, G. SBRANA, G. VALENTINI, G. ANDRICH and G. GREGORIO, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 20, 115 (1981).

34) Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG (Erf. M. FREMERY, M. ELSTNER und J. ZIMMERMANN), D. O. S. 2 726 978 (4.1.1979) [Chem. Abstr. 90, 86734k (1979)].

35) BASF Aktiengesellschaft (Erf. G. WIETZEL, K. EDER und A. SCHEUERMANN), D. B. P. 867 849 (19.2.1953) [Chem. Abstr. 48, 1408a (1954)].

36) K. H. ZIESECKE, Brennstoff-Chem. 33, 385 (1952).

37) E. I. du Pont de Nemours & Co. (Erf. E. BROOKS), U. S. P. 2 457 204 (28.12.1948) [Chem. Abstr. 43, 3443b (1949)].

38) E. I. du Pont de Nemours & Co. (Erf. W. F. GRESHAM), U. S. P. 2 623 906 (30.12.1952) [Chem. Abstr. 47, 2199b (1953)].

39) E. I. du Pont de Nemours & Co. (Erf. W. F. GRESHAM), U. S. P. 2 535 060 (26.12.1950) [Chem. Abstr. 45, 4738b (1951)].

40) BASF Aktiengesellschaft (Erf. W. REPPE und H. FRIEDRICH), D. B. P. 897 403 (19.11.1953) [Chem. Abstr. 50, 16830c (1956)].

41) I. BERTY, L. MARKO und D. KOLLO, Chem. Techn. 8, 260 (1956).

42) H. BAHRMANN, W. LIPPS und B. CORNILS, Chemiker-Ztg. 106, 249 (1982).

43) Shell Intern. Res. Maatschappij B. V. (Erf. L. H. SLAUGH), D. B. P. 2 625 627 (30.12.1976) [Chem. Abstr. 87, 5373e (1977)].

44) loc. cit. 19), S. 112.

45) W. R. PRETZER und T. P. KOBYLINSKI, Ann. N. Y. Acad. Sci. 333, 58 (1980).

46) H. BEUTHER, T. P. KOBYLINSKI, G. M. SLINGERMAN und W. R. PRETZER, Am. Chem. Soc., Div. Petr. Chem., Prepr. 25, 93 (1980).

47) H. LOEVENICH, Dissertation, RWTH Aachen (in Vorbereitung).

48) British Petroleum Company (Erf. B. R. GANE und D. G. STEWART), E. P. 10 373 (9.4.1980) [Chem. Abstr. 93, 204050w (1980)]; Y. SUGI, K. BANDO und Y. TAKAMI, Chem. Lett. 1981, 63.

49) R. L. PRUETT, Adv. Organomet. Chem. 17, 1 (1979).

50) D. FORSTER, ibid. 17, 255 (1979).

51) P. HEIMBACH, J. KLUTH und H. SCHENKLUHN, Kontakte (Merck), Heft 2, 3 (1982).

52) P. HEIMBACH, J. KLUTH und H. SCHENKLUHN, Kontakte (Merck), Heft 3, 33 (1982).

53) T. BARTIK, P. HEIMBACH und H. SCHENKLUHN, Kontakte (Merck), Heft 1, 16 (1983).

54) T. BARTIK, P. HEIMBACH, P. NDALUT, H.-G. PREIS, H. SCHENKLUHN und H. STURM, Kontakte (Merck), Heft 2, 14 (1983).

55) M. RÖPER und H. LOEVENICH, loc. cit. 3), S. 21.

56) M. RÖPER und H. LOEVENICH in Catalysis by Metal Complexes, Catalysis in C_1 Chemistry (W. Keim), S. 105, D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, Boston, Lancaster 1983.

57) G. R. DOBSON, S. E. MANSOUR, D. E. HALVERSON und E. S. ERIKSON, J. Am. Chem. Soc. 105, 5505 (1983).

58) K.-H. KEIM, J. KORFF, W. KEIM und M. RÖPER, Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie vereinigt mit Brennstoffchemie 35, 297 (1982).

59) H. SCHMIDBAUR und Y. INOGUCHI, Z. Naturforsch. 35b, 1329 (1980).

60) E. PLAZEK und R. TYKA, Zeszyty Nauk. Politech. Wroclaw, Chem. 4, 79 (1957) [Chem. Abstr. 52, 20156 (1958)].

61) F. G. MANN und J. WATSON, J. Org. Chem. 13, 502 (1948).

62) Y. INOGUCHI, B. MILEWSKI-MAHRLA und H. SCHMIDBAUR, Chem. Ber. 115, 3095 (1982).

63) Y. INOGUCHI, B. MILEWSKI-MAHRLA, D. NEUGEBAUER, P. G. JONES und H. SCHMIDBAUR, Chem. Ber. 116, 1487 (1983).

64) W. SEIDEL und H. SCHÖLER, Z. Chem. 7, 431 (1967).

65) M. G. KING und G. P. MCQUILLAN, J. Chem. Soc. A 1967, 898.

66) P. NICPON und D. W. MEEK, Inorg. Chem. 6, 145 (1967).

67) E. W. AINSCOUGH und L. K. PETERSON, Inorg. Chem. 9, 2699 (1970).

68) R. APPEL, F. KNOLL und I. RUPPERT, Angew. Chem. 93, 771 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 20, 731 (1981).

69) G. BECKER und O. MUNDT, Z. Anorg. Allg. Chem. 462, 130 (1980).

70) A. W. VERSTUYFT, D. A. REDFIELD, L. W. CARY und J. H. NELSON, Inorg. Chem. 16, 2776 (1977).

71) R. P. NIELSEN und H. H. SISLER, Inorg. Chem. 2, 753 (1963).

72) W. A. HART und H. H. SISLER, Inorg. Chem. 3, 617 (1964).

73) A. SCHMIDPETER und J. EBELING, Angew. Chem. 80, 197 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 7, 209 (1968).

74) O. J. SCHERER und P. KLUSMANN, Angew. Chem. 80, 560 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 7, 541 (1968).

75) O. J. SCHERER und P. KLUSMANN, Z. Anorg. Allg. Chem. 370, 171 (1969).

76) P. C. CROFTS und D. M. PARKER, J. Chem. Soc. C 1970, 332.

77) K. MOEDRITZER, L. MAIER und L. C. D. GROENWEGHE, J. Chem. Eng. Data 7, 307 (1962).

78) A. TARASSOLI, R. C. HALTIWANGER und A. D. NORMAN, Inorg. Nucl. Chem. Lett 16, 27 (1980).

79) W. HIEBER und K. RIEGER, Z. Anorg. Allg. Chem. 300, 288 (1959).

80) W. HIEBER, K. ENGLERT und K. RIEGER, Z. Anorg. Allg. Chem. 300, 295 (1959).

81) loc. cit. 80), S. 304.

82) H. WERNER, R. PRINZ und E. DECKELMANN, Chem. Ber. 102, 95 (1969).

83) H. WERNER, K. DECKELMANN und V. SCHÖNENBERGER, Helv. Chim. Acta 53, 2002 (1970).

84) D. P. TATE, W. R. KNIPPLE und I. M. AUGL, Inorg. Chem. 1, 433 (1962).

85) B. L. ROSS, J. G. GRASSELLI, W. M. RITCHEY und H. D. KAESZ, Inorg. Chem. 2, 1023 (1963).

86) G. BRAUER, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 3, S. 2021, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1978.

87) J. M. JENKINS, J. R. MOSS und B. L. SHAW, J. Chem. Soc. A 1969, 2796.

88) J. APEL, R. BACHER, J. GROBE und D. LE VAN, Z. Anorg. Allg. Chem. 453, 39 (1979).

89) G. M. GRAY und C. S. KRAIHANZEL, J. Organomet. Chem. 241, 201 (1983).

90) J. MÜLLER, Angew. Chem. 84, 725 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 653 (1972).

91) E. P. KYBA und S. B. BROWN, Inorg. Chem. 19, 2159 (1980).

92) M. A. FOX, K. A. CAMPBELL und E. P. KYBA, Inorg. Chem. 20, 4163 (1981).

93) M. A. BENNETT, S. CORLETT, G. B. ROBERTSON und W. L. STEFFEN, Aust. J. Chem. 33, 1261 (1980).

94) M. A. BENNETT und H. NEUMANN, loc. cit. 93), S. 1251.

95) D. HÜBNER, Dissertation, Univ. Tübingen 1983.

96) R. MATHIEU, M. LENZI und R. POILBLANC, Inorg. Chem. 9, 2030 (1970).

97) J. M. DUPART, A. GRAND, S. PACE und J. G. RIESS, J. Am. Chem. Soc. 104, 2316 (1982).

98) J. KORFF und K.-H. KEIM, loc. cit. 3), S. 1.

99) H. L. KRAUSS, Nachr. Chem. Techn. 16, 260 (1968).

100) O. F. BEUMEL, W. N. SMITH und B. RYBALKA, Synthesis 1974, 43.

101) S. H. METZGER, O. H. BASEDOW und A. F. ISBELL, J. Org. Chem. 29, 627 (1964).

102) W. SCHÖNIGER, Mikrochim. Acta 1955, 123; 1956, 869.

103) E. WAGNER, Mikrochim. Acta 1957, 19.

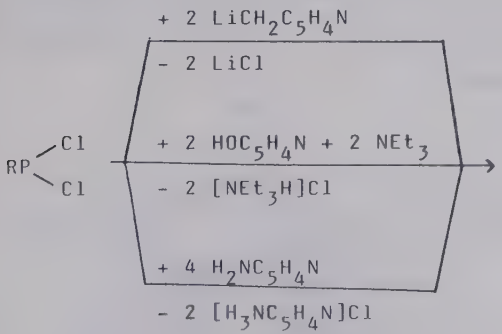
104) T. HÄTTICH, Dissertation, Univ. Tübingen 1982.

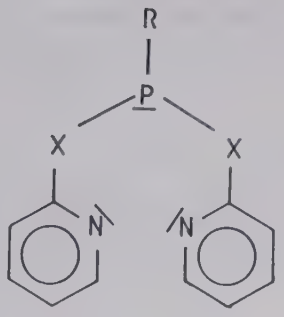
105) R. K. HARRIS und E. G. FINER, Bull. Soc. Chim. France 1968, 2805.

Z U S A M M E N F A S S U N G

Ligandensteuerungsphänomene spielen bei auf ein Produkt hin ausgerichteten Synthesen im Rahmen übergangsmetallkatalysierter Reaktionen eine wichtige Rolle. Mit Hilfe geeigneter Liganden, die in der Lage sind, reversibel lösbare Bindungen auszubilden, lassen sich aktive Metallzentren mit freien Koordinationsstellen erzeugen, an denen Substrate abreagieren können. Zur Beeinflussung oxidativer Prozesse sind elektronenreiche Liganden erforderlich. Stereochemisch anspruchsvolle Liganden erzwingen häufig im richtigen Augenblick den gewünschten Abbruch der Reaktion. Eine weitere wichtige Komponente für die Selektivitätssteuerung stellt das Verhältnis Ligand/Zentralatom dar. Bei der Homologisierung von Methanol zu Ethanol sollte dieses Verhältnis möglichst klein sein.

Vor diesem Hintergrund wird in der vorliegenden Arbeit erstmals der Zugang zu stark basischen, mehrzähnigen, P-N-haltigen Triorganylphosphanliganden des Typs $RP(XC_5H_4N)_2$ beschrieben:





(1)

$R = C_6H_5$: X = CH_2, NH, O

$R = (CH_3)_3C$: X = NH, O

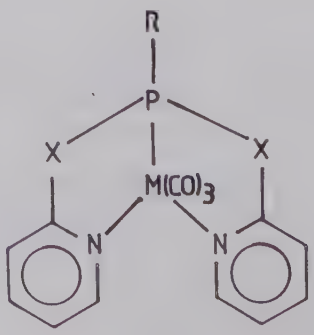
$R = CH_3$: X = NH, O

Bei den auf diese Weise erhaltenen Phosphanen handelt es sich um farblose, meist kristalline, in polaren organischen Solventien gut lösliche, thermisch bis mehr als 100 °C belastbare Verbindungen. Besonders die Vertreter mit X = CH_2 und O sind gegenüber Sauerstoff, diejenigen mit X = O darüber hinaus bei Anwesenheit von Feuchtigkeit äußerst empfindlich und unterliegen hydrolytischem Abbau. Oxidation von $PhP(NHC_5H_4N)_2$ mit Cyclooctaschwefel liefert das in jeder Hinsicht stabile Phosphansulfid.

Überraschenderweise bildet sich bei der Einwirkung von $LiCH_2C_5H_4N$ auf $(CH_3)_3CPCl_2$ nicht das erwartete Phosphan $(CH_3)_3CP(CH_2C_5H_4N)_2$, sondern cyclisches $[(CH_3)_3CP\text{-}CHC_5H_4N]_2$, welches durch Dimerisierung des primär entstehenden Phosphaalkens $(CH_3)_3CP{=}CHC_5H_4N$ hervorgeht.

Zur Prüfung der komplexchemischen Eigenschaften der potentiell dreizähnigen Liganden $RP(XC_5H_4N)_2$ wurden sie mit den Carbonylderivaten $fac\text{-}(CH_3CN)_3M(CO)_3$ umgesetzt:

$$RP(XC_5H_4N)_2 \xrightarrow[-\ 3\ CH_3CN]{+\ 3\ (CH_3CN)_3M(CO)_3} \quad (2)$$



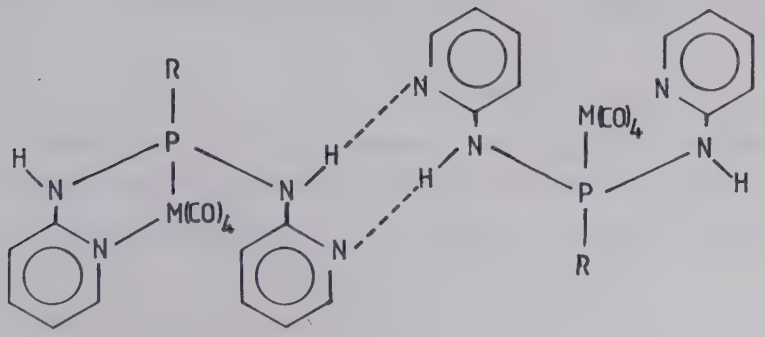
$R = C_6H_5$, M = Cr, Mo, W: X = CH_2, NH O

$R = (CH_3)_3$, M = Mo: X = O; M = W: X = NH

$R = CH_3$; M = Mo: X = O

Mit Ausnahme von $CH_3P(NHC_5H_4N)_2$ fallen bei allen Reaktionen hellgelbe bis rostrote in polaren organischen Solventien lösliche, thermisch bis über 300 °C stabile Tricarbonyl-P-N-Ligand-Metall-Komplexe an, in denen die Liganden die erwartete Dreizähnigkeit aufweisen. $(OC)_3W[PhP(NHC_5H_4N)_2]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/\underline{n}$ mit Z = 4 und enthält zwei leicht verzerrte fünfgliedrige Chelatringe. Die Umsetzung von $CH_3P(NHC_5H_4N)_2$ mit $(CH_3CN)_3W(CO)_3$ führt zum gelben Tetracarbonylkomplex $(OC)_4W[CH_3P(NHC_5H_4N)_2]$, der sich bereits in weniger polaren Mitteln löst und sich mit einem Zersetzungspunkt von nur 73 °C deutlich von den übrigen Metallkomplexen abhebt:

$$CH_3P(NHC_5H_4N)_2 \xrightarrow[-\ CH_3CN]{+\ (CH_3CN)_3M(CO)_3}$$



(3)

Die IR-Spektren deuten hier auf eine nur zweizähnige Funktion des Liganden hin. Die Sonderstellung dieses Komplexes läßt sich mit Wasserstoffbrückenbindungen zwischen NH-Resten und Pyridyl-N-Atomen erklären, die aufgrund konzentrationsabhängiger, IR-spektroskopischer Untersuchungen intermolekularer Natur sind. Dadurch befindet sich ein Pyridylrest im Liganden auf der dem Metall abgewandten Seite und steht damit für eine Komplexierung nicht mehr zur Verfügung.

Im abschließenden Teil der Abhandlung wurden die Liganden in Zusammenwirkung mit $Co(OAc)_2$, I_2 als Aktivator und $RuCl_3$ als Co-Katalysator auf ihren Einfluß im Hinblick auf Aktivität und Selektivität bei der Methanolhomologisierung geprüft. Mit Selektivitäten und Umsätzen bis zu 40 bzw. 85 % liefern die Vertreter mit X = O die besten Ergebnisse. Am schlechtesten schneiden die Verbindungen mit X = CH_2 ab, während sich die NH-haltigen Spezies zwischen beiden Substituenten bewegen. Innerhalb einer durch X charakterisierten Gruppe erweisen sich Liganden mit Alkylsubstituenten am Phosphor solchen mit Phenylgruppen bezüglich der Selektivität als überlegen, wobei die Methylverbindungen günstiger abschneiden, als die Liganden mit t-Bu-Resten.

Die erzielten, relativ hohen Umsätze belegen die prinzipielle Richtigkeit des Konzepts des verwendeten Ligandentypus. Die unerwartet niedrigen Umsätze mit den NH-enthaltenden Liganden lassen sich mit den erwähnten Wasserstoffbrük-

kenbindungen erklären, welche offensichtlich einen wirkungsvollen Reaktionsablauf stören. Im Einklang mit den komplexchemischen Eigenschaften von $CH_3P(NHC_5H_4N)_2$ wird die Vermutung an Hand dieses Liganden in ganz besonderer Weise erhärtet. Günstigen Einfluß auf die Selektivität üben sterisch wenig anspruchsvolle Substituenten am Phosphor aus.

Meine akademische Aúsbildung verdanke ich:

E. Bayer - W. Braun - M. Brendle - G. Gauglitz -

F. Gönnenwein - G. Häfelinger - H. Hagenmaier -

M. Hanack - V. Hoffmann - S. Kemmler-Sack - D. Krug -

U. Kunze - E. Lindner - I.-P. Lorenz - H. Oberhammer -

D. Oelkrug - H. Pauschmann - G. Pausewang - A. Rieker -

W. Rüdorff - W. Rundel - F. F. Seelig - H. Stegmann -

J. Strähle - H. Suhr - W. Voelter - W. Zeil.

L E B E N S L A U F

Hartwig Rauleder,
geboren am 14.7.1953
in Göppingen
als Sohn von Gottlob Rauleder und Lidwina geb. Beer.
Seit Juni 1983 verheiratet mit Sibylle geb. Brandl.

Schulbesuch

1960 - 1964 Volksschule Hohenstaufen

1964 - 1973 Freihof-Gymnasium Göppingen
Reifezeugnis vom 23.6.1973

Wehrdienst

vom 2.7.1973 - 30.9.1974

Studium

ab SS 1975 Chemie-Studium an der Universität Tübingen

Okt. 1977 Diplom-Vorexamen

Dez. 1980 Diplom-Hauptexamen

Feb. 1981- Juli 1981 Diplomarbeit über das Thema: "Synthese eines neuartigen, Y-förmigen P-N-haltigen Ligandensystems und dessen Verhalten gegenüber Oktacarbonyldicobalt"

Aug. 1981- Febr. 1984 Dissertation am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen unter Leitung von Prof. Dr. E. Lindner.

Sprint-Druck GmbH
7000 Stuttgart 30
Wiener Str. 117
Tel. 0711/81 26 69

Sprint-Druck GmbH
7000 Stuttgart 30
Wiener Str. 117
Tel. 0711/81 26 69